



Rita Garraio Marques Tratamento de Superfície em Rolhas de Cortiça



Rita Garraio Marques Tratamento de Superfície em Rolhas de Cortiça

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil, Diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio demonstrado sobretudo nos momentos mais difíceis desta etapa da minha vida.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Doutora Diana Patrícia Soares de Paiva
Investigador Auxiliar no Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto.

Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil
Diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

agradecimentos

Gostaria de exprimir o meu sincero e profundo agradecimento a todas as pessoas e entidades que tornaram possível a realização do presente trabalho.

À empresa que me acolheu, Amorim & Irmãos, S.A pela oportunidade dada e a todas as pessoas que colaboraram na minha integração e na aquisição de experiência técnica e profissional durante o período de estágio.

Ao meu orientador na Amorim & Irmãos, S.A, o Eng.º Paulo Gil, por toda a ajuda e dedicação, pela partilha dos seus conhecimento e disponibilidade prestada durante e após o período de estágio.

À minha orientadora da UA, a professora Doutora Ana Timmons, por toda a atenção, disponibilidade e conhecimentos transmitidos na concretização da tese.

Ao Paulo Santos e à Eng.ª Fátima Oliveira pelo conhecimento transmitido e pelo apoio e aconselhamento nos momentos mais difíceis.

Aos colaboradores do laboratório de controlo de qualidade da unidade industrial, Amorim & Irmãos – Lamas (AI) e Portocork (PTK), pela simpatia, compreensão e motivação patentes ao longo dos dias como também pelo apoio e esclarecimento de dúvidas durante a realização dos ensaios.

Ao Departamento de Química da UA pela cedência das instalações para a realização de ensaios de FTIR-ATR e à Técnica Superior, Celeste Azevedo, por toda a ajuda disponibilizada na execução dos mesmos.

À minha mãe por todo o apoio, sacrifício, incentivo e confiança que depositou em mim.

Aos meus amigos pelo espírito de entreatajuda, companheirismo e paciência ao longo do meu percurso académico, em especial ao João Pedro, à Catarina, à Daniela e à Gabriela.

palavras-chave

Rolha de cortiça natural, Tratamento de Superfície (TRS), Protocolo de validação, Envelhecimento Acelerado, Caracterização físico-química, Tratamento estatístico dos dados.

resumo

A presente dissertação foi desenvolvida na empresa Amorim & Irmãos e integra dois principais objetivos relacionados com o processo de tratamento de superfície das rolhas de cortiça (TRS): (i) a análise crítica do protocolo de validação do processo de TRS, e (ii) a implementação de novos métodos de validação e controlo do processo de TRS. De acordo com (i) foi feito o acompanhamento dos projetos de validação de produtos alternativos de TRS em curso na empresa em que foram realizados múltiplos ensaios de cada projeto em diferentes fases de execução e atualizados os relatórios de validação dos mesmos. Simultaneamente foi avaliado o histórico de TRS através da recolha das principais conclusões dos projetos de validação estudados anteriormente. Relativamente à análise crítica do protocolo de validação do processo de TRS, concluiu-se que o tempo de decisão era demasiado longo. Assim, de modo a reduzi-lo foram realizados ensaios de envelhecimento térmico acelerado de duas amostras tratadas sujeitas a 37°C durante tempos diferentes. A caracterização dessas amostras foi realizada através de métodos de controlo de qualidade internos (medição de forças de extração e capilaridade) e os resultados obtidos comparados com os de uma amostra sujeita a condições de envelhecimento natural. Após o tratamento estatístico dos dados obtidos, concluiu-se que o envelhecimento térmico acelerado permite reduzir o tempo de decisão, mas não deve ser utilizado numa das condições estudadas. Quanto à implementação de novos métodos de validação, foi desenvolvido um procedimento simples de medição do ângulo de contacto de forma a avaliar a eficácia do tratamento de superfície e as propriedades de superfície/hidrofobicidade sem e com período de maceração. Dada a dispersão dos valores obtidos, foi feito um tratamento estatístico dos resultados o que permitiu concluir que as duas amostras tratadas têm uma superfície hidrofóbica e não apresentam diferenças significativas na eficácia do TRS. Todavia, verificou-se que o ensaio de maceração compromete a eficácia do TRS aplicado, quando se utilizam TRS de base aquosa. Em simultâneo realizaram-se análises de Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) com o intuito de validar o procedimento de medição de ângulo de contacto acima referido. Os espectros obtidos indiciam ligeiras diferenças entre as amostras tratadas. Em relação aos ensaios de maceração, das duas amostras tratadas, conclui-se que não existem diferenças nos espectros obtidos face aos das amostras sem ensaio de maceração. Comparando os resultados de FTIR - ATR e os resultados de medição do ângulo de contacto verifica-se que há coerência no caso (EP - OS), podendo assim este último ser incluído no protocolo de validação de produtos de TRS.

keywords

Natural cork stopper, Surface Treatment, Validation Protocol, Accelerated Ageing, Physical - chemical characterization, Statistical treatment of the data.

abstract

The present dissertation was developed at the company Amorim & Irmãos and encompasses two main objectives regarding the surface treatment process of cork stoppers: (i) the critical analysis of the validation protocol of the TRS process, and (ii) the implementation of new methods of validation and control of the TRS process. As regards the critical analysis of the validation protocol of the TRS process, different projects for alternative products of the TRS currently in progress in the company were considered; therefore, multiple tests of each project were carried out at different phases of execution and the respective validation reports were updated. Simultaneously, the history of TRS was evaluated by gathering the main conclusions of the validation projects previously studied. From this study it was concluded that the decision time was too long. Thus, to reduce it, accelerated thermal ageing tests were carried out for different times for two treated samples at 37°C. The characterization of these samples was performed using internal quality control methods (measurement of extraction and capillarity forces) and the obtained results were compared to those of a sample kept under natural ageing conditions. After the statistical treatment of the obtained data, it was concluded that the accelerated thermal ageing can reduce the decision time, but should not be used for water based TRS.

With respect to the implementation of new validation methods, a simple contact angle measurement procedure was developed to evaluate the efficacy of the surface treatment and the surface / hydrophobicity properties before and after the maceration period. Due to the dispersion of the obtained values, a statistical treatment was done, which allowed to conclude that the two treated samples have a hydrophobic surface and do not present significant differences of the effectiveness of the TRS. However, it was found that the maceration test compromises the effectiveness of the applied TRS when aqueous paraffin emulsion and silicone emulsion were used. Simultaneously, Fourier transform infrared spectroscopy and attenuated total reflectance (FTIR-ATR) analyzes were performed to validate the above-mentioned contact angle measurement procedure. The spectra obtained indicate slight differences between the treated samples. In relation to the maceration tests, of the two treated samples, it is possible to infer that there are no differences in the obtained spectra comparing to the samples without maceration test.

Comparing the results of FTIR - ATR and the measurement results of the contact angle, they are coherent in the case (EP - OS) so, the latter can be included in the protocol of validation of TRS products.

Índice Geral

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	x
Abreviaturas	xii
1.Enquadramento.....	1
1.1 Apresentação da empresa.....	1
1.2 O setor corticeiro	2
1.3 O mercado vinícola.....	3
1.4 Apresentação da tese e seus objetivos	3
1.5 Estrutura do documento	4
2. Introdução.....	5
2.1 A cortiça.....	5
2.1.1 A composição química da cortiça	7
2.1.2 Propriedades da cortiça	9
2.1.3 A cortiça: da produção à transformação	9
2.2 Controlo de qualidade das rolhas de cortiça.....	12
2.3 Processo de tratamento de superfície.....	13
2.3.1 Tipos de tratamento.....	13
2.4 Envelhecimento Acelerado das rolhas de cortiça	15
2.5 Determinação das propriedades da superfície externa da rolha de cortiça.....	15
2.5.1 Ângulo de contacto e fatores que influenciam a molhabilidade	15
2.6 Espectroscopia UV/Vis.....	18
2.7 Espectroscopia FTIR - ATR.....	18
3. Material e métodos experimentais utilizados.....	21
3.1 Caracterização das amostras.....	21
3.2 Material e metodologias.....	22
3.2.1 Envelhecimento acelerado.....	22
3.2.2 Ensaios de controlo de qualidade.....	23
3.2.3 Ângulo de contacto	25
3.2.4 Metodologia de tratamento de dados através do software IBM SPSS 22.0.....	26
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada.....	27
4. Apresentação dos resultados e sua discussão	29
4.1 Análise de reclamação de não-conformidade de produto final na UI Portocork	29

4.2 Avaliação do histórico de TRS estudados pelo I&D	30
4.3 Acompanhamento dos projetos de produtos de TRS alternativos.....	31
4.4 Análise crítica do protocolo de validação de produtos utilizados no tratamento de superfície	31
4.5 Resultados do estudo do envelhecimento acelerado.....	33
4.5.1 Estudo do envelhecimento acelerado da amostra X - 1 (EP - ES).....	33
4.5.2 Estudo do envelhecimento acelerado da amostra X - 2 (EP - OS).....	37
4.6 Resultados da medição de ângulos de contacto	41
4.6.1 Rolhas naturais: Amostras Y - 1 até Y - 6.....	41
4.6.2 Rolhas naturais: Amostra Y - 7 (Rolhas Lavadas Nova 101).....	42
4.6.3 Rolhas naturais: Amostras Y - 8 (EP- ES)	42
4.6.4 Rolhas naturais: Amostra Y - 9 (EP - ES após maceração).....	43
4.6.5 Rolhas naturais: Y - 10 (EP - OS).....	44
4.6.6 Rolhas naturais: Y - 11 (EP - OS após maceração).....	45
4.6.7 Resultados do teste binomial para as amostras Y - 7, Y - 8, Y - 9, Y - 10 e Y - 11 .	47
4.7 Resultados da análise FTIR - ATR.....	49
4.7.1 Rolhas naturais: Amostras Z - 1 e Z - 2.....	49
4.7.2 Rolhas naturais: Amostras Z - 3, Z - 4, Z - 5 e Z - 6.....	50
4.7.3 Rolhas naturais: Amostras Z - 7, Z - 8, Z - 9 e Z - 10.....	53
5. Conclusões e perspectiva de trabalho futuro	55
Bibliografia.....	59
Apêndice	63

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Unidades de negócio da corticeira Amorim [1]	1
Figura 1.2 - Regiões representativas do vinho (verde) e do montado de sobro no mundo (castanho) [7].....	3
Figura 2.1 - Constituição da cortiça antes e depois de extraída do sobreiro [10]	5
Figura 2.2 - Composição da parede celular de uma célula de cortiça [11].....	7
Figura 2.3 - Constituição da cortiça - cinco grupos de compostos [13].....	7
Figura 2.4 - Processo produtivo das rolhas naturais utilizado pela AI [20]	11
Figura 2.5 - Estrutura química do silicone [27]	14
Figura 2.6 - Representação esquemática do ângulo de contacto formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (adaptado de [38,39]).....	16
Figura 2.7 - Variação do ângulo de contacto e comportamento das respetivas gotas (adaptado de [40,41]).....	16
Figura 3.1 - Imagem da ausência do fenómeno de capilaridade numa amostra	24
Figura 3.2 - Imagem do fenómeno de capilaridade numa amostra	24
Figura 3.3 - Imagem da deposição de uma gota de solução teste na posição horizontal da rolha	25
Figura 3.4 - Imagem da deposição de uma gota de solução teste na posição vertical da rolha ...	25
Figura 4.1 – Exemplo de um diagrama de <i>Ishikawa</i> aplicado a problemas de controlo de qualidade (adaptado de [22]).....	29
Figura 4.2 - Diagrama de causa-efeito aplicado à não conformidade detetada no produto final	30
Figura 4.3 - Imagem do estudo da capilaridade da amostra X - 1 quando submetida a período de envelhecimento acelerado	35
Figura 4.4 - Representação gráfica da média das medições do ângulo de contacto utilizando amostras Y - 1 até Y - 6.....	41
Figura 4.5 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 1 e Z - 2	48
Figura 4.6 - Espectro de FTIR de uma amostra de cortiça amadia de qualidade extra [14].....	50
Figura 4.7 - Espectro FTIR - ATR de silicone (—) sem solventes orgânicos e parafina (---) [19]	51
Figura 4.8 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 3 e Z - 4	51
Figura 4.9 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 5 e Z - 6	52
Figura 4.10 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 7 e Z - 8	53
Figura 4.11 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 9 e Z - 10	53

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Atividades especializadas das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A. [1,3]	1
Tabela 1.2 – Designação, tipo de rolha e aplicação de cada uma delas [4].....	2
Tabela 2.1 - Composição média dos compostos que constituem a raspa da cortiça [13].....	8
Tabela 2.2 - Principais propriedades associadas à cortiça [16,17].....	9
Tabela 3.1 - Descrição das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios de envelhecimento acelerado	21
Tabela 3.2 - Descrição das amostras utilizadas nos ensaios do ângulo de contacto	22
Tabela 3.3 - Descrição das amostras utilizadas nos ensaios de FTIR - ATR	22
Tabela 3.4 - Metodologia aplicada nos ensaios de envelhecimento acelerado.....	23
Tabela 4.1 - Análise inferencial dos valores de força de extração dos três grupos da amostra X - 1.	33
Tabela 4.2 - Resultados da média da força de extração e do desvio-padrão dos três grupos da amostra X - 1	34
Tabela 4.3 - Testes de normalidade referentes à amostra X - 1	34
Tabela 4.4 - Testes de homogeneidade de variâncias referente à amostra X - 1.....	34
Tabela 4.5 - Teste de Krustal-Wallis para a análise das três medianas dos grupos na amostra X - 1.	35
Tabela 4.6 - Resultados da média da absorvância nas amostras X - 1 e X - 3 e dos valores de RT	36
Tabela 4.7 - Análise inferencial para os valores da força de extração dos três grupos da amostra X - 2.	37
Tabela 4.8 - Resultados da média da força de extração e do desvio-padrão dos três grupos da amostra X - 2.....	38
Tabela 4.9 - Testes de normalidade referentes à amostra X - 2.....	38
Tabela 4.10 - Testes de homogeneidade de variâncias referente à amostra X - 2.	38
Tabela 4.11 - Teste de Krustal-Wallis para a análise das três medianas dos grupos da amostra X - 2.	38
Tabela 4.12 - Resultados da média da absorvância das amostras X - 2 e X - 3 e dos valores de RT	39
Tabela 4.13 - Análise inferencial para os valores de ângulo de contacto da amostra Y - 7.	42
Tabela 4.14 - Análise inferencial dos valores de ângulo de contacto da amostra Y - 8.....	42
Tabela 4.15- Análise inferencial dos valores de ângulo de contacto da amostra Y - 9.....	43
Tabela 4.16 - Testes de normalidade referentes à amostra Y - 8.....	43
Tabela 4.17 - Testes de normalidade referentes à amostra Y - 9.....	43
Tabela 4.18 - Teste - T para a análise das duas médias referentes às amostras Y - 8 e Y - 9.....	44
Tabela 4.19 - Análise inferencial dos valores de ângulo de contacto da amostra Y - 10.....	44
Tabela 4.20 - Análise inferencial dos valores de ângulo de contacto da amostra Y - 11	45
Tabela 4.21 - Testes de normalidade referentes à amostra Y - 10	45
Tabela 4.22 - Testes de normalidade referentes à amostra Y - 11	45
Tabela 4.23 - Testes dos Sinais para a análise das duas medianas referentes à amostra Y - 10 e Y - 11	45
Tabela 4.24 - Teste de U de Mann-Whitney para a análise das duas medianas das amostras Y - 8 e Y - 9	46

Tabela 4.25 - Teste de U de Mann-Whitney para a análise das duas medianas das amostras Y - 9 e Y - 10	46
Tabela 4.26 - Teste binomial referente às amostras Y - 7, Y - 8, Y - 9, Y - 10 e Y - 11	47

Abreviaturas

A	Absorvância
AD	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Amorim Distribuição
AFM	Microscópio de força atômica
AI	Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial de Lamas
ATR	Refletância Total Atenuada
<i>c</i>	Concentração da amostra (g/l)
CHK	Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Champcork
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
EP	Emulsão de parafina
ES	Emulsão de silicone
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
I	Intensidade da luz transmitida pela amostra
I&D	Investigação & Desenvolvimento
I_0	Intensidade da luz incidente na amostra
JIT	Do inglês <i>Just in time</i>
<i>l</i>	Comprimento da amostra
OS	Óleo de silicone
PMDS	Poli(dimetilsiloxano)
PTK	Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Portocork
ROSA	Do inglês <i>Rate of Optimal Steam Application</i>
RT (%)	Porcentagem de superfície total revestida
S.G.P.S., S.A.	Sociedade Gestora de Participações Sociais, Sociedade Anónima
SVE	Sistema de Verificação de Estanquidade
T	Transmitância
TPS	Do inglês <i>Total production system</i>
TQM	Do inglês <i>Total quality management</i>
TRS	Tratamento de superfície
UI	Unidade industrial
UV/Vis	Espectroscopia Ultravioleta -Visível
VE	Vinhos espumosos
VL	Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial de Vasconcelos e Lincke
VT	Vinhos tranquilos
ϵ	Coefficiente molar de extinção

1. Enquadramento

1.1 Apresentação da empresa

Em 1870, o Grupo Amorim nasce com origem portuguesa, no negócio da cortiça, com sede em Mozelos - Santa Maria da Feira, sendo na atualidade uma das maiores multinacionais e líder mundial como produtor e fornecedor de rolhas de cortiça, colaborando fielmente para a economia e para a inovação do setor corticeiro. [1,2]

Atualmente, a Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A, organiza-se em cinco unidades de negócio como consta na Figura 1.1 abaixo representada e integra, em Portugal, oito unidades industriais com diferentes atividades especializadas como se pode ver na Tabela 1.1. [1,2,3]

Tabela 1.1 - Atividades especializadas das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A. [1,3]









Unidade Industrial (UI)	Atividades especializadas
Amorim & Irmãos – Lamas (AI)	Produção de rolhas naturais e colmatadas
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e tratamento de rolhas naturais, colmatadas, aglomeradas e Twin Top®
Champcork (CHK)	Produção de rolhas de champanhe e aglomeradas
Top Series	Produção de rolhas capsuladas e especialidades
Vasconcelos e Lincke (VL)	Escolha de rolhas naturais e colmatadas
Portocork (PTK)	Escolha, lavagem e tratamento de rolhas naturais
De Sousa	Produção de rolhas aglomeradas Neutrocork®
Equipar	Produção de rolhas Twin Top® e aglomeradas



Figura 1.1 - Unidades de negócio da corticeira Amorim. [1]

A Amorim & Irmãos, S.A - Unidade de rolhas produz diferentes tipos de rolhas, podendo adaptar as características de cada rolha às exigências do mercado. A Tabela 1.2 descreve as categorias de rolhas e a sua principal aplicação. [4]

Tabela 1.2 - Designação, tipo de rolha e aplicação de cada uma delas. [4]

Designação	Tipo	Aplicação
 ROLHA NATURAL VINHOS COM LONGO ESTÁGIO	Rolha natural perfurada a partir da casca da cortiça.	Indicada para vinhos que necessitem de estagiar engarrafados e de reserva.
 ACQUAMARK® VINHOS SUPER-PREMIUM	Natural com um revestimento de base aquosa, reciclável e biodegradável.	Adequada para vinhos que necessitem de estagiar engarrafados e de reserva.
 ROLHA AGLOMERADA VINHOS DE CONSUMO RÁPIDO	Constituída por granulado de cortiça e produtos aglomerantes.	Ideal para engarrafamento de vinhos de consumo rápido.
 ADVANTEC® VINHOS DE GRANDE ROTACÃO	Técnica constituída por aglomerado de cortiça e um revestimento branco ou creme.	Criada para vinhos de elevada rotação.
 NEUTROCORK®	Formada por micro grânulos de cortiça de tamanho uniforme.	Recomendada para vinhos de consumo rápido (até 2 anos).
 TWIN TOP EVO®	Técnica com o corpo formado por granulado de cortiça e um disco de cortiça em cada topo.	Sugerida para vinhos de curto período de estágio em garrafa e frutados.
 TOP SERIES®	Natural ou aglomerada com cápsula constituída por vários materiais.	Adequada para engarrafamento de bebidas espirituosas.
 SPARK® CHAMPANHE E ESPUMANTE	Corpo aglomerado de cortiça e dois discos de cortiça natural na extremidade.	Destinada aos melhores champans e espumantes.

1.2 O setor corticeiro

A indústria corticeira promove a sustentabilidade de regiões que podem estar sujeitas à desertificação humana, nomeadamente na manutenção da população rural e natural, preserva a fauna e a flora que habitam em simbiose com o sobreiro, gera a diminuição do aquecimento global devido à retenção de dióxido de carbono pela cortiça e à utilização de biomassa (pó de cortiça), fonte de energia neutra em termos de emissões de dióxido de carbono, com o intuito de suprimir as necessidades energéticas no processo produtivo. [5,7]

Neste ramo industrial, Portugal lidera na produção de cortiça e nos setores de transformação e comercialização, nomeadamente, na importação desta matéria-prima e na exportação de produtos intermédios e acabados. [6]

1.3 O mercado vinícola

A rolha de cortiça é o único vedante que possui características intrínsecas únicas, tal como menor pegada de carbono, fator preponderante para a escolha desta matéria-prima que é renovável, biodegradável e reciclável, que interagem com o vinho de forma benéfica, contribui para o desenvolvimento do seu carácter, confere autenticidade e aporta valor. Tão natural e nobre como o vinho, a cortiça beneficia da produção vinícola e corresponde com rolhas de desempenho superior, tendo ambas as indústrias crescido juntas ao longo dos séculos. [6,8]

De forma a comparar as regiões produtoras de vinho e as regiões de montado de sobro, apresenta-se a Figura 1.2, onde se verifica que a cultura vinícola ocorre principalmente no sul da Europa, no Leste da Ásia e no continente Americano. É de referir ainda que, desde a sua origem, as regiões vinícolas sobrepõem-se ao montado em alguns pontos geográficos do mundo. [6]

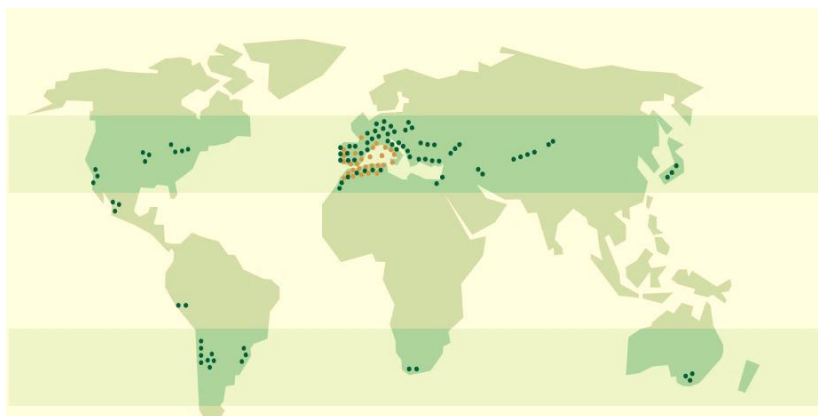


Figura 1.2 - Regiões representativas do vinho (verde) e do montado de sobro no mundo (castanho). [7]

1.4 Apresentação da tese e seus objetivos

A opção pela realização desta dissertação de mestrado em contexto empresarial justificou-se com a preferência por incluir nesta etapa formativa a aplicação dos conhecimentos académicos adquiridos ao longo do curso, aliada ao gosto pessoal pela área específica do controlo de qualidade (trabalho laboratorial) imprescindível à implementação de projetos inovadores como resposta a uma melhoria contínua de processos e produtos num contexto altamente competitivo.

O presente trabalho desenvolvido na empresa Amorim & Irmãos, S.A., no Departamento de Engenharia do Produto, integra dois objetivos relacionados com a etapa do processo produtivo, designada por tratamento de superfície:

- O primeiro consiste na pesquisa e validação de produtos alternativos, nomeadamente numa análise crítica do protocolo de validação de tratamentos de superfície e no acompanhamento de vários projetos de produtos alternativos;
- O segundo é constituído pela avaliação do histórico e a implementação de novos métodos de validação e controlo de processo em parceria com o Departamento de Investigação e Desenvolvimento, I&D, e o Departamento Industrial.

1.5 Estrutura do documento

O documento apresentado tem cinco capítulos e um apêndice.

No primeiro capítulo expõe-se o enquadramento da dissertação, incluindo a apresentação da empresa e do projeto e respetivos objetivos, o sector corticeiro e o mercado vinícola. No segundo capítulo é realizada uma introdução referente à cortiça e ao processo produtivo das rolhas de cortiça, ao controlo de qualidade das rolhas e ao processo de tratamento de superfície e tipos de tratamento. Neste capítulo, ainda se incluem, os conceitos de envelhecimento térmico acelerado das rolhas de cortiça, de molhabilidade e ângulo de contacto e de espectroscopia e a sua aplicação na caracterização de superfícies, particularmente espectroscopia UV/Vis e FTIR-ATR. O terceiro capítulo descreve a caracterização das amostras, materiais e metodologias aplicadas. O quarto capítulo contempla os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. Por fim, o capítulo cinco apresenta as conclusões retiradas do trabalho realizado e perspetiva de trabalho futuro.

2. Introdução

2.1 A cortiça

O distintivo mais atraente do sobreiro (*Quercus suber L.*) é a gênese de uma casca exterior uniforme, constituída por um tecido que apresenta características de elasticidade, de impermeabilidade e de isolante térmico e acústico – denominada cortiça. [5]

A **nível macroscópico**, a cortiça apresenta características de leveza, elasticidade, impermeabilidade quase total a líquidos e gases devido à presença de suberina e ceras na sua constituição, isolante térmico e elétrico, praticamente imputrescível por causa da presença de taninos e de substâncias impermeabilizantes das suas paredes celulares conferindo elevada resistência à ação da humidade que se traduz numa oxidação reduzida, inocuidade, flexibilidade, compressão sem expansão lateral e boa resistência ao fogo e estabilidade química e biológica. [9,10]

A parte exterior do entrecasco fica descoberta quando se extrai a cortiça do sobreiro e é impulsionada pelas diversas camadas de novas células que vão sendo criadas no interior, formando-se a “raspa” constituinte principal da “costa” da parte externa da cortiça que acaba por secar, encolher, enrijecer e fendilhar devido ao crescimento, como se observa na Figura 2.1. [10]

A “barriga” ou “ventre” da cortiça corresponde à parte interna do tecido suberoso, nomeadamente à última fase de crescimento anual que apresenta menor elasticidade do que as outras camadas e inclui orifícios dos canais lenticulares (poros).

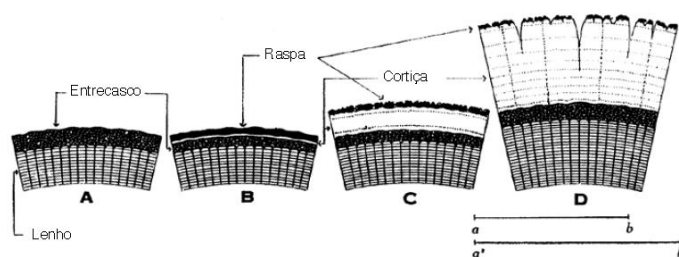


Figura 2.1 - Constituição da cortiça antes e depois de extraída do sobreiro. [10]

Na Primavera/Verão ou Outono/Inverno formam-se os anéis de crescimento ao longo da espessura da cortiça, que se distinguem por serem compostos por células com diferentes dimensões e espessuras das suas paredes celulares. [10]

A cortiça apresenta uma estrutura anisotrópica incluindo três direções principais que são: a radial – paralela ao raio do sobreiro, a axial – direção vertical no sobreiro e tangencial – perpendicular às outras duas e tangente à circunferência do sobreiro. [10,11]

A nível microscópico, a cortiça integra tecidos vegetais que incluem camadas de células mortas com formato alveolar, dispostas de modo compacto, ausente de espaços livres, possuindo uma forma regular, cujas membranas celulares possuem um certo grau de impermeabilização e estão preenchidas por uma mistura gasosa rica em azoto, semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90% do volume total da célula, o que confere a este material propriedades de isolamento térmico e acústico, tal como o tamanho reduzido das suas células. [10,11]

A condutividade térmica da cortiça apresenta um valor baixo entre 0,040 a 0,045 W/m.K, devido à baixa fração sólida, o gás contido nas células possui baixa condutividade, o tamanho das células é pequeno o que leva à eliminação da convecção do gás e a radiação é reduzida devido ao fenómeno de absorção e de reflexão nas paredes celulares, apesar da densidade que a cortiça possui. [12]

O fluxo de calor por condução depende somente da quantidade sólida e não possui uma relação direta com o tamanho da célula, por sua vez, o fluxo de calor por convecção depende do tamanho da célula porque o calor pode ser transferido de um lado da célula para o outro pelas correntes de convecção do ar dentro das mesmas, contudo para células com um tamanho abaixo de 10 mm, este fenómeno não contribui significativamente para o fluxo de calor total. [12]

Por último, o fluxo por radiação é afetado pelo número de vezes que o calor absorvido e re-irradiado pelas paredes celulares e, portanto, quanto menor o tamanho das células, menor será a taxa de fluxo. [12]

Outro facto que interfere nas propriedades mecânicas da cortiça está relacionado com a maior ou menor dimensão das células que se traduz numa espessura mais fina das suas paredes celulares, na Primavera/Verão (1 a 1,25 μm) e numa espessura mais grossa das suas paredes durante o Outono/Inverno (2 a 2,5 μm). [10]

As células geradas no Outono/Inverno exibem um tom mais escuro, têm uma dimensão menor, uma quantidade inferior à produzida na Primavera/Verão e uma espessura superior permitindo assim, delimitar os anéis anuais de crescimento que integram normalmente 50 a 200 camadas de células com uma largura de (1 a 6 mm), sendo esta variação a causa das diversas espessuras nos crescimentos anuais da cortiça. [10]

Um prisma retangular de secção hexagonal pode exibir uma célula de cortiça com dimensão média (30 e 40 μm de largura e 35 a 45 μm de altura) podendo variar o limite poligonal, normalmente compreendido entre 4 a 9 lados, no entanto, preferencialmente entre 5 e 7. [10]

A parede celular de cada célula de cortiça a qual contempla cinco camadas: uma camada média lenhificada concedendo rigidez e estrutura, duas camadas de índole celulósica cujo intuito é forrar as cavidades celulares e duas camadas mais interiores contendo suberina e ceras conferindo

impermeabilidade/hidrofobocidade à respetiva parede celular, como pode ser visto na Figura 2.2. [10,11]

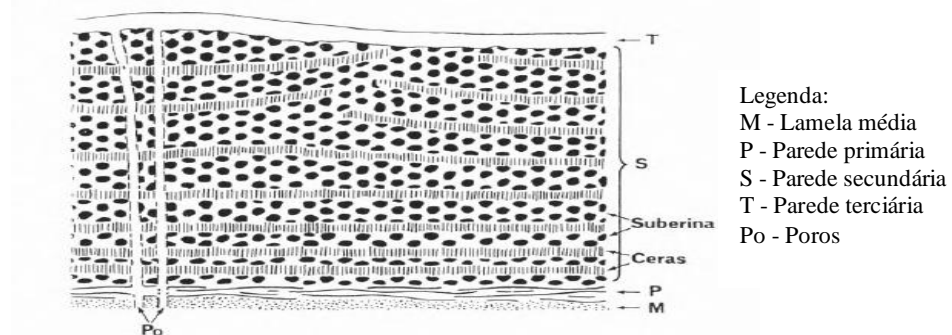


Figura 2.2 - Composição da parede celular de uma célula de cortiça. [11]

2.1.1 A composição química da cortiça

A cortiça é formada por células suberificadas e de paredes finas, algumas células lenhosas, costa e barriga, pó lenticular e outros. [13]

Tipicamente a composição química engloba diferentes tipos de compostos que se dividem em cinco grupos distintos, representados na Figura 2.3. [13]

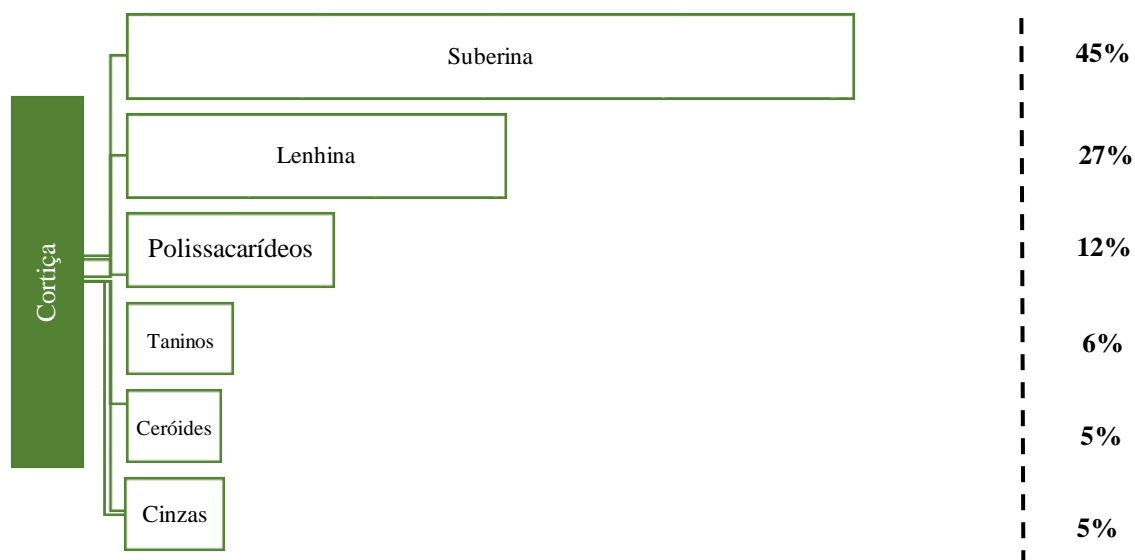


Figura 2.3 - Constituição da cortiça que se encontra dividida em cinco grupos de compostos. [13]

Existem por vezes, variações acentuadas na análise química quantitativa da composição da cortiça de autor para autor, devidas essencialmente a erros de amostragem nas análises efetuadas,

utilização de diferentes métodos de análise, pelo o facto de a cortiça ser uma matéria-prima natural cuja constituição é influenciada por fatores ambientais (solo, clima, entre outros), pela idade do sobreiro, pelo tipo de montado, pela existência ou não de raspa e entrecasco, pela existência de defeitos e origem genética do sobreiro. A natureza química exata ainda não foi totalmente investigada, uma vez que não se conhece em muitos casos a geometria molecular e o estabelecimento de ligações entre os diferentes compostos. [13]

É de referir ainda que a cortiça de reprodução (secundeira e amadia) incluem a “raspa” ao contrário do que acontece na cortiça virgem. Comparativamente ao tecido suberoso (valores típicos), a raspa exhibe uma composição extremamente diferente como se pode observar na Tabela 2.1. [13]

Tabela 2.1 - Composição média dos compostos que constituem a raspa da cortiça. [13]

Raspa	
Suberina	4 %
Lenhina	33 %
Polissacarídeos	40 %
Extrativos	8 %
Cinzas	10 %

Como se constata pela análise da Tabela 2.1, a raspa possui como principais componentes os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) que conferem rigidez à célula de cortiça e elevada quantidade de elementos minerais. [13] Resumindo, a cortiça é formada por componentes estruturais de polímeros complexos e por componentes não estruturais (extrativos e não extrativos). [13]

Os extrativos são compostos principalmente por componentes alifáticos, fenólicos e triterpenos, repartem-se em ceróides que influenciam a impermeabilização da cortiça e em taninos que atuam como defensores contra possíveis ataques de organismos biológicos. Estes compostos adquirem-se (extração por solvente) e separam-se sem degradação ao invés dos compostos não extrativos como as cinzas e os compostos azotados nomeadamente proteínas.

O interesse no estudo de compostos fenólicos naturais deve-se à grande variedade de propriedades relevantes mostradas por esta família, nomeadamente, as suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, eliminadoras de radicais e antimicrobianos e o estudo dos triterpenos pode trazer um contributo benéfico na sua aplicação direta ou como precursor de componentes bioativos para aplicações biomédicas. [12,13,14,15]

2.1.2 Propriedades da cortiça

A cortiça é uma matéria-prima que possui propriedades singulares como referido anteriormente que a tornam ideal para numerosas aplicações, devido à estrutura do tecido suberoso e à sua composição química, sendo as mesmas apresentadas na Tabela 2.2. De facto, a cortiça tanto pode ser utilizada como um produto natural ou transformado, o que viabiliza o aproveitamento da cortiça de melhor qualidade e dos seus desperdícios.

Tabela 2.2 - Principais propriedades associadas à cortiça. [10,16,17]

Propriedade	Características
Impermeabilidade	<ul style="list-style-type: none">▪ Propriedade concedida pela quantidade de suberina existente e pela baixa polaridade da mesma.
Densidade	<ul style="list-style-type: none">▪ O tecido suberoso apresenta uma densidade entre valores de 120 a 240 kg/m³ isto porque cerca de 90% do volume da cortiça é ar ou uma mistura gasosa de composição diferente da do ar;▪ Varia consoante o tipo de cortiça, densidade das pranchas, processo de cozedura, dimensões dos canais lenticulares;▪ A elasticidade tem de ser combinada com esta propriedade, porque quando a cortiça é excessivamente leve a elasticidade diminui.
Porosidade	<ul style="list-style-type: none">▪ Propriedade ligada crucialmente à qualidade da cortiça, consoante existam mais ou menos canais lenticulares;▪ A porosidade aumenta com o número de canais lenticulares, ocorrendo consequente uma diminuição da sua qualidade.
Compressibilidade e elasticidade	<ul style="list-style-type: none">▪ Estas propriedades juntamente com a baixa permeabilidade permitem a aplicação da cortiça como vedante;▪ A grande flexibilidade das membranas celulares adquirida pelos baixos níveis de lenhina, permitem que, ao exercer-se compressão na rolha, o gás presente dentro das células se comprima e consequentemente a pressão aumente. Após período de compressão, a rolha tende a recuperar a sua forma original, efetuando desta forma pressão sobre o gargalo da garrafa proporcionando, em condições normais, uma boa vedação;▪ Genericamente, rolhas com elevada densidade, possuem também forças de recuperação elevadas.

2.1.3 A cortiça: da produção à transformação

A maioria das empresas que incorporam a fileira da cortiça podem repartir-se em cinco áreas de atividade: produção, preparação, transformação, granulação e aglomeração. [18,19]

Produção:

Plantação do montado: realizada pelos trabalhadores de viveiros, de forma manual maioritariamente, que colocam os rebentos na terra, com alguma distância entre si. [18,19]

Tratamento e mantimento dos sobreiros: é necessário manter o sobrado limpo e tomar medidas de precaução contra o aparecimento de fungos e/ou pragas para que a cortiça possa ser extraída da árvore. [18,19]

Descortiçamento: a cortiça é utilizada na fabricação de rolhas após as três primeiras colheitas sendo a 1ª aos 25 anos de idade e a 2ª e 3ª a cada 9 anos. A extração de cortiça ocorre durante a Primavera e o Verão e quando o sobreiro atinge 0,7 m de perímetro e 1,3 m de altura do solo. Esta atividade é determinante para a qualidade de cortiça extraída, é efetuada tradicionalmente com um machado, mas como este processo se torna dispendioso e existem cada vez menos operários especializados, tem-se procurado e tentado construir processos automatizados e seguros para proceder a esta operação. [10,18]

A desbóia constitui a cortiça virgem exibindo uma superfície exterior muito irregular. Após sucessivos descortiçamentos obtém-se uma superfície exterior mais homogénea que se designa por cortiça de reprodução ou amadia. [10]

A escolha da matéria-prima é crucial para o processo de produção de rolhas já que esta representa uma percentagem elevada do valor do produto final e tem por base, o desempenho e a valorização que esta pode ter.

Estabilização: as pranchas de cortiça são armazenadas em formas de pilhas na floresta ou em estaleiros dentro da unidade industrial, ficando sujeitas ao ar, sol e à chuva, por um período de tempo mínimo de seis meses. Esta etapa tem como intuito a maturação da matéria-prima e o nivelamento das placas, devendo o empilhamento seguir diversas regras, das quais se destaca, o seu armazenamento sobre materiais não-contaminantes para evitar o contato com o solo. [18,19]

Preparação: engloba a esterilização da matéria-prima, quando a matéria-prima chega à instalação fabril é enfardada e posteriormente cozida durante aproximadamente uma hora com o objetivo de eliminar grande parte das impurezas acumuladas e tornar a cortiça com a forma e a dureza características para a produção de rolhas. [18,19]

Seleção das pranchas: as pranchas de cortiça são depois categorizadas, calibradas e conservadas em locais ventilados e limpos durante um intervalo de tempo de duas a três semanas antes do início da próxima etapa. Deste processo surgem para além da prancha para a transformação, o refugo do cozimento, desperdícios e por último, as aparas que seguem para o processo de granulação. [18,19]

Transformação:

Esta etapa tem como objetivo produzir uma vasta gama de produtos de cortiça natural desde rolhas, discos ou artesanato. [18,19]

Na Figura 2.4 encontra-se um esquema representativo do processo produtivo de rolhas naturais utilizado na AI. [20]

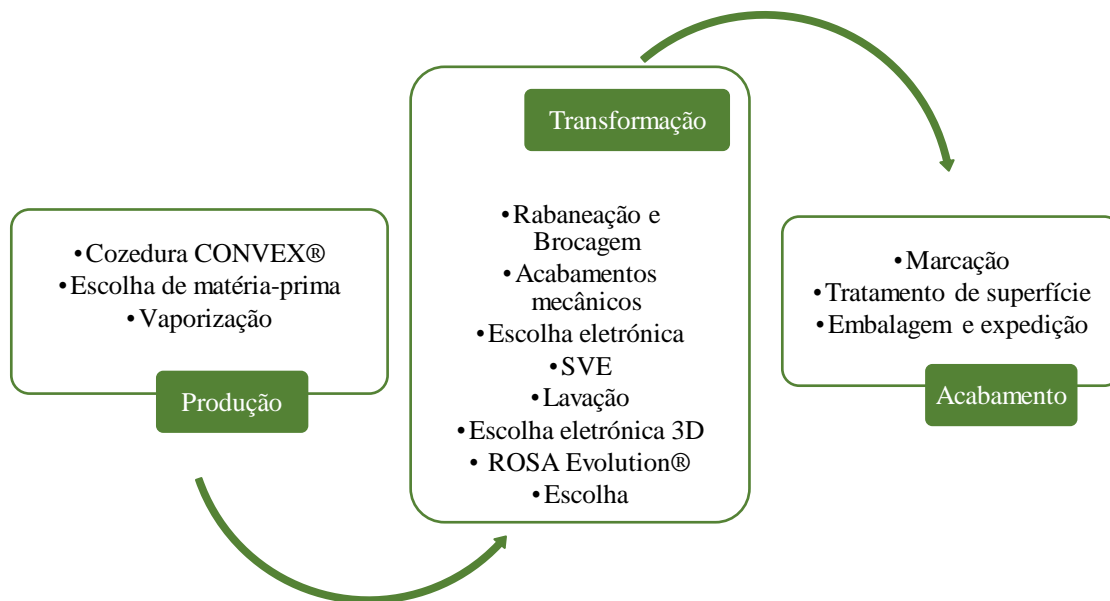


Figura 2.4 - Processo produtivo de rolhas naturais utilizado pela AI. [20]

As fases do processo de transformação de rolhas naturais são:

Rabaneação: etapa que pode ser executada manualmente ou recorrendo a máquinas de corte na qual as pranchas são cortadas em tiras de forma a possuírem um calibre específico. [18,19]

Brocagem: consiste na perfuração das tiras utilizando para tal um tubo com diâmetro superior ao diâmetro da rolha a produzir. [18,19]

Retificação: permite conferir as dimensões finais especificadas para a rolha e uniformizar a superfície da rolha. [18,19]

Escolha: hoje em dia, este processo é realizado numa fase inicial de forma automática e, por último, por trabalhadores especializados, isto é, via manual. [15] A escolha automática surgiu para regular o fluxo de rolhas realizando a respetiva seleção de forma mais eficiente e rápida. As rolhas são divididas em diversas categorias desde, Flor, Extra, Superior, 1ª... 6ª e aparas. [19]

Seguidamente as rolhas passam pelo Sistema de Verificação de Estanquidade (SVE) onde são executados ensaios de pressão de ar, cujo objetivo é analisar a capacidade de vedação de cada rolha. [21]

Lavação e secagem: consiste numa etapa de limpeza da rolha, utilizando, normalmente, peróxido de hidrogénio ou ácido paracético, em que qualquer poeira ou produto contaminante é removido. Quando se empregam vários ciclos extrativos e potentes centrifugações consegue-se eliminar as impurezas e compostos orgânicos indesejáveis para a manutenção das características do vinho. A secagem permite assegurar que as rolhas possuem um teor de humidade baixo de forma a obter um comportamento mecânico adequado e estabilidade microbiológica. [18,19,20]

A maioria das rolhas são expedidas logo que finalize o processo de lavação e secagem ROSA Evolution® seguido da etapa de escolha como produto semiacabado. [19,20]

As etapas de marcação e de tratamento de superfície são efetuadas conforme as especificações do cliente ou mercado. [19]

Acabamento:

Marcação no corpo e ou/topos: esta operação consiste na impressão de um grafismo ou texto na superfície da rolha, existindo diversos tipos de marcação desde tinta, fogo ou laser. [19]

Tratamento de superfície: consiste na aplicação de produtos químicos à base de parafina e/ou silicone com o intuito de garantir boa estanquidade da garrafa e fácil extração da rolha, ou seja, tornar as rolhas impermeáveis tanto à absorção de líquidos como à extração de compostos pelo vinho, conferindo-lhes melhor desempenho ao nível do engarrafamento e do desarrolhamento. Para além de conceder estas características às rolhas, também promovem uma cobertura homogénea da superfície das rolhas. [19]

Expedição: processo de contagem automática, seguido do embalamento sob vácuo e com a introdução de dióxido de enxofre, SO₂, e acondicionamento em caixas de cartão para transporte até ao cliente. [21]

2.2 Controlo de qualidade das rolhas de cortiça

A procura da qualidade pelas empresas, nomeadamente a Corticeira Amorim, implica uma gestão da qualidade que recorre a múltiplas ferramentas e técnicas de apoio, com vista a eliminar as causas dos defeitos, os erros, o desperdício e os acidentes. [22]

Com o intuito de reduzir as despesas geradas pela baixa de qualidade, os custos de garantia, os custos de serviço pós-venda, os custos de produção e manter os clientes satisfeitos, é necessário manter elevados níveis de qualidade dos produtos produzidos em todas as fases do processo. [22]

Ao contrário da tradicional ideologia que é conhecida pela verificação após concepção do produto e pela ocorrência de defeitos como algo inevitável, o sistema de produção da Toyota, *Total production system*, TPS e a filosofia de gestão de operações, *Just in time*, JIT, foram desenvolvidas no Japão, com o objetivo de eliminar definitivamente todas as causas dos defeitos, erros e acidentes. [22]

Tendo por base os conceitos da filosofia TPS/JIT foram desenvolvidas múltiplas ferramentas e técnicas de auxílio à melhoria da qualidade dos produtos e processos, que se enquadram na filosofia, *Total quality management* (TQM) que promove a qualidade (desde a sua concepção, realização e garantia) por todas as pessoas da empresa, não atribuindo a sua responsabilidade somente a um departamento.

2.3 Processo de tratamento de superfície

Uma das etapas finais do processo produtivo é o tratamento de superfície e possui extrema importância tanto para o vinicultor como para o consumidor final, assim como para a garantia da qualidade da bebida engarrafada. O objetivo desta etapa é lubrificar a superfície da rolha, de maneira a facilitar a sua inserção e extração na garrafa, ou seja, diminuir o atrito e melhorar a vedação da rolha. [19] Este processo engloba genericamente as etapas de carga de rolhas, despoeiramento, injeção de produtos químicos à base de parafina e/ou silicone, aspiração e por fim, descarga das rolhas.

2.3.1 Tipos de tratamento

Como foi mencionado anteriormente, no processo de tratamento de superfície utilizam-se produtos químicos à base de parafina e/ou silicone. [24,25]

Parafina

A parafina é uma substância branca, inodora, hidrofóbica, à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido e tem um ponto de fusão no intervalo (52-74°C). Esta é constituída por uma mistura de alcanos cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2} , $16 \leq n \leq 30$ sendo aplicada em duas formas: nomeadamente sólida e em emulsão aquosa, tendo a última forma o benefício de controlar a

distribuição do produto de tratamento e a determinação da quantidade de produto a utilizar no processo.

Normalmente este tipo de produto é aplicado em rolhas de cortiça destinadas a vinhos de longo estágio, para que estes obtenham as características organoléticas pretendidas e apresenta a vantagem de reduzir a capilaridade da rolha de cortiça, isto é, impede a passagem do vinho através da rolha. Contudo, a parafina ostenta um grande inconveniente, o seu baixo ponto de fusão, o que impede a sua aplicação em rolhas destinadas a engarrafamentos a quente e serve como substrato a alguns microrganismos, podendo a sua degradação conferir sabores desagradáveis ao vinho. [24,26]

Silicone

O silicone incorpora a categoria dos polímeros sintéticos, possui a fórmula genérica R_2SiO , como se demonstra na Figura 2.5 e tem a função de agente lubrificante.

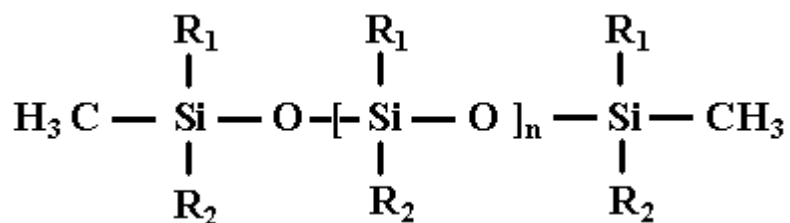


Figura 2.5 - Estrutura química do silicone. [27]

A fórmula de silicone mais comum é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) obtido através da reação de dimetildiclorossilano com água e a unidade básica de repetição do silicone é conhecida como siloxano.

O silicone pode encontrar-se em três formas: a) elastómero - que contém elevada estabilidade térmica que proporciona uma boa lubrificação das rolhas de cortiça, b) emulsão - que apresenta viscosidade variável dependendo do tipo de polímero empregue na formulação e c) óleo - que proporciona uma distribuição regular na superfície da rolha e é aplicada à temperatura ambiente tal como a primeira forma.

Face ao anteriormente exposto, o tratamento de superfície com silicone confere à rolha de cortiça propriedades de lubrificação e não apresenta qualquer inconveniente organolético. Adicionalmente dado que possui um ponto de fusão bastante superior ao da parafina, consegue diminuir o risco de colagem ao gargalo, pelo que surge como tratamento alternativo. [24,27]

2.4 Envelhecimento Acelerado das rolhas de cortiça

Com o intuito de conseguir prever as alterações físico-químicas que ocorrem de forma natural num espaço reduzido de tempo, realizam-se testes de envelhecimento acelerado. Existe a possibilidade de fazer uma comparação entre as características finais do material após o ensaio de envelhecimento acelerado (algumas horas), e as que este iria adquirir passado um longo período de tempo.

Estes testes de envelhecimento acelerado permitem verificar a existência de mudanças físico-químicas das rolhas ao longo do tempo, consistem em submeter as mesmas a temperatura elevada por um determinado intervalo de tempo de forma controlada e os resultados obtidos podem ser extrapolados de forma prudente para os possíveis efeitos de um envelhecimento natural. [32,33]

O fundamento deste ensaio forçado através de métodos térmicos é aplicar a relação da temperatura com a velocidade de uma reação química, expressa pela Equação de Arrhenius. [34]

Todavia no caso do envelhecimento acelerado das rolhas de cortiça não estão envolvidas reações químicas, mas sim processos físico-químicos pelo que não é possível aplicar a lei de Arrhenius ao contrário do que acontece em vários mecanismos de envelhecimento (cura).

2.5 Determinação das propriedades da superfície externa da rolha de cortiça

O tratamento de superfície afeta somente as propriedades de superfície da rolha, nomeadamente, o coeficiente de atrito, a absorção de líquidos e a molhabilidade. Por outro lado, não tem praticamente influência nas propriedades mecânicas, uma vez que, não modifica a estrutura celular da cortiça, pois durante esta etapa, apenas as células abertas na superfície da rolha englobam o produto de tratamento de superfície, podendo abranger duas ou três camadas de células. [14]

2.5.1 Ângulo de contacto e fatores que influenciam a molhabilidade

O conceito de ângulo de contacto é bastante valioso porque permite a definição de molhabilidade e a sua avaliação e indica os parâmetros de superfície que necessitam de medição.

A capacidade que um líquido tem de molhar uma superfície sólida em contacto define a propriedade de superfície designada por molhabilidade. [35]

Para que ocorra a formação de uma gota é depositada uma pequena quantidade de líquido numa superfície. O comportamento da gota formada pelo respetivo líquido encontra-se ilustrado na Figura 2.6, onde é possível observar que o ângulo de contacto - Θ , é definido como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície líquida em contacto. Este parâmetro está relacionado com

as interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e entre estas e a superfície sólida (forças adesivas). Quando um líquido é posto em contato com uma superfície sólida, ele pode se espalhar mais ou menos rapidamente sobre a superfície ou permanecer confinado em gotas, dependendo da afinidade química relativa líquido-sólido e na tensão superficial nas interfaces líquido-sólido-ar. [12,35]

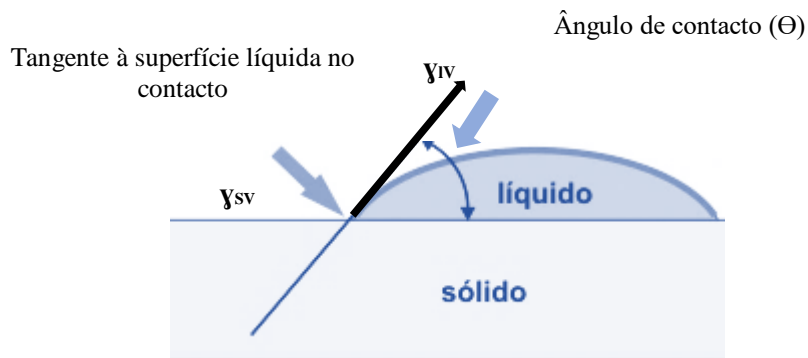


Figura 2.6 - Representação esquemática do ângulo de contacto formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (adaptado de [36,37]).

Tendo em conta o ângulo de contacto da gota formada com a superfície existem quatro situações distintas de comportamento da gota, apresentadas na Figura 2.7. A primeira situação reporta-se a um ângulo de contacto próximo de 180° , em que o líquido não molha a superfície de contacto, a segunda refere-se a um ângulo de contacto superior a 90° , em que o líquido não se espalha facilmente na superfície, a terceira verifica-se quando um ângulo de contacto é inferior a 90° , em que o sólido é molhado pelo líquido e por fim, a quarta situação quando se atinge o limite de Θ se aproximar de zero, em que o líquido se espalha na superfície como um filme, molhando desta forma, totalmente a superfície.

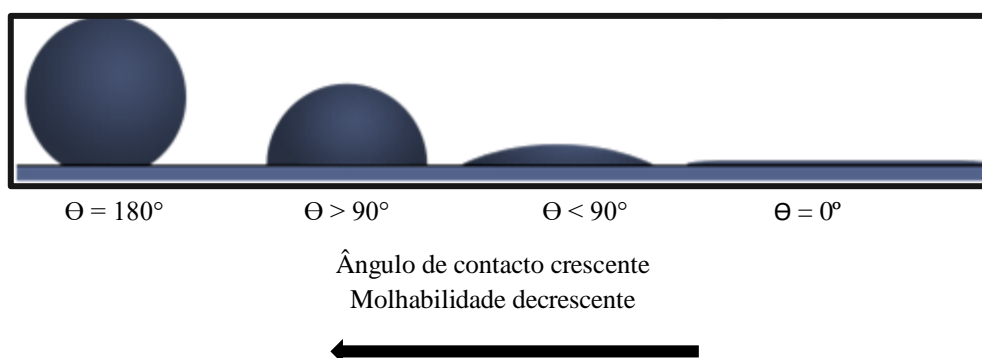


Figura 2.7 - Variação do ângulo de contacto e comportamento das respetivas gotas (adaptado de [38,39]).

O ângulo de contacto, Θ , decresce quase de forma linear com o tempo de contacto, devido à entrada, especificamente, absorção de água na cortiça e modificações que ocorrem na sua superfície, apesar desta exibir baixa afinidade com a água, apresentando assim um ângulo de contacto do sistema água/cortiça de 84°. [12]

A medição de Θ é particularmente interessante para verificar propriedades de superfície/hidrofobicidade de rolhas de cortiça com tratamento de superfície, pois através da medição de ângulos é possível avaliar a capacidade do líquido de teste: solução corada (Água: Álcool isopropílico: 80/20) (V/V) para espalhar ou penetrar a superfície da rolha, verificando assim também, a eficácia adquirida pela mesma após o seu tratamento. [40]

As características do líquido de teste e da superfície de contacto e/ou as propriedades do sistema, constituem fatores que podem modificar o resultado obtido das medições de ângulos de contacto. As propriedades dos líquidos de teste são relevantes na interação com a superfície, nomeadamente o volume molar e os parâmetros de solubilidade, que influencia a ação de penetração do líquido em fendas à superfície ou em zonas intermoleculares do sólido, provocando o fenómeno de inchamento. [41]

Também o tamanho, o perfil da gota de líquido e o tempo de deposição na superfície têm influência na determinação do ângulo de contacto, devendo efetuar-se a medição em ambos os lados da gota e de forma a demorar o menos tempo possível para evitar uma possível evaporação do líquido e consequente diminuição do volume pretendido. [41,42]

As características da superfície, tal como a heterogeneidade/homogeneidade física e química afetam a medição do ângulo de contacto, para além de qualquer impureza presente. Na interface encontram-se presentes diferentes estruturas macromoleculares com grupos funcionais diferentes que podem originar erros na medição deste parâmetro devido a diversas interações. [41,42]

As propriedades físicas, nomeadamente, a rigidez ou a dureza da superfície alteram o contacto da gota do solvente com a superfície podendo causar deformação da gota ao entrar em contacto. [41,42]

Por último, as propriedades do sistema, particularmente, a temperatura e a humidade podem influenciar os resultados obtidos para o Θ . Contudo, considerando as condições naturais do laboratório, as variações não deverão ser significativas. [41]

2.6 Espectroscopia UV/Vis

É uma técnica importante na identificação de estruturas e na sua quantificação, embora não ofereça o mesmo detalhe de informação obtida através da espectroscopia FTIR - ATR. [43,44]

A região que pertence ao visível (380-800 nm) permite uma utilização mais discutível como instrumento de análise de estruturas já que a maioria dos compostos orgânicos é incolor, não absorvendo radiação nessa região. [45]

Para quantificar a radiação que é expressa em termos de intensidade de luz absorvida ou transmitida, recorre-se à *Lei de Bouguer-Lambert-Beer* que relaciona a absorvância (A) com o logaritmo do quociente entre a luz incidente (I_0) na amostra e a luz que emerge da mesma (I) como se observa na Equação 2.1. [46]

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right) = A = \mathcal{E} \cdot c \cdot l, \quad (2.1)$$

onde T corresponde à transmitância, \mathcal{E} representa o coeficiente molar de extinção, c é a concentração da amostra expressa em (g/l), e l é o comprimento da amostra (cm).

Com o objetivo de quantificar a superfície revestida com tratamento de superfície (parafina e/ou silicone), RT (%), obtém-se através da relação da intensidade do pico de amostras lavadas com amostras tratadas, de acordo com a Equação 2.2.

$$RT(\%) = \left(1 - \frac{A_L}{A_T}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

Onde,

RT representa a percentagem de superfície total revestida, A_L é a absorvância da amostra lavada e A_T é absorvância da amostra tratada com parafina e/ou silicone.

A um maior decréscimo da intensidade do pico da amostra lavada face ao pico da amostra tratada corresponde um melhor tratamento com parafina e/ou silicone.

2.7 Espectroscopia FTIR - ATR

Atualmente, a técnica de espectroscopia de infravermelho é bastante acessível, simples, rápida e não exige preparação da amostra desde que esta tenha uma superfície lisa, sendo utilizada na caracterização e distinção de diferentes grupos funcionais presentes numa amostra em qualquer estado físico, recorrendo para tal à absorção de energia de vibração de ligações químicas. Dado que diferentes grupos funcionais absorvem frequências características da radiação de Infravermelho (IR),

é possível identificar os grupos que estão presentes na amostra, através da análise do espectro de absorvência que se obtém.

Quando a amostra se encontra num estado físico que impossibilita a análise em modo convencional (transmitância, ou absorvência), como é o caso, por exemplo, de amostras cujas propriedades impedem a preparação de uma patilha ou de um filme uniforme, recorre-se à técnica ATR, que mede as alterações na radiação IR com reflexão interna total, quando a superfície do cristal entra em contacto com a amostra. [28,47]

3. Material e métodos experimentais utilizados

3.1 Caracterização das amostras

Para a execução dos ensaios de envelhecimento acelerado procedeu-se à recolha de amostras de rolhas naturais, de calibre 45x24 mm, classe superior e lavação Nova 101, com dois tipos distintos de tratamento de superfície, nomeadamente, dois produtos com diferente composição, isto é, uma combinação de uma emulsão aquosa de parafina (EP) e uma emulsão de silicone (ES), (EP - ES - amostra X - 1) e uma combinação de uma emulsão de parafina (EP) e um óleo de silicone (OS), (EP - OS - amostra X - 2). De modo a comparar o efeito do envelhecimento acelerado sobre o tratamento de superfície foram ainda consideradas rolhas lavadas Nova 101 mas sem tratamento de superfície, pelo que o número de rolhas utilizado foi significativamente reduzido. A descrição destas amostras encontra-se apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Descrição das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Amostra	Nº de rolhas	Tratamento de superfície
X - 1	204	EP - ES
X - 2	204	EP - OS
X - 3	5	-

Para a realização dos ensaios de medição do ângulo de contacto recolheram-se amostras de rolhas naturais sem lavar (Y - 1), com diferentes lavações (Y - 2 – Y - 7), com tratamento de superfície (Y - 8 e Y - 10) e após período de maceração (Y - 9 e Y - 11). De modo a comparar as características de superfície foram ainda consideradas rolhas sujeitas a diferente tipo de lavação, pelo que o número de rolhas por cada amostra utilizado foi significativamente reduzido. No caso particular da amostra Y - 7, utilizou-se um valor superior já que este tipo de lavação foi o objeto de maior interesse neste estudo. A descrição destas amostras encontra-se apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Descrição das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios do ângulo de contacto.

Amostras	Nº de rolhas	Lavação	Tratamento de superfície
Y - 1	4	-	-
Y - 2	4	Clean 0	-
Y - 3	4	Clean 2000	-
Y - 4	4	Light	-
Y - 5	4	Nature	-
Y - 6	4	Clean C	-
Y - 7	50	Nova 101	-
Y - 8	250	Nova 101	EP - ES
Y - 9	250	Nova 101	EP - ES após maceração
Y - 10	250	Nova 101	EP - OS
Y - 11	250	Nova 101	EP - OS após maceração

Por último, no estudo por FTIR - ATR recolheram-se duas amostras de cada tipo de rolha: naturais lavadas Nova 101, sem (Z-1 e Z-2) e com tratamento de superfície (Z-3; Z-4; Z-5;Z-6) e após período de maceração (Z-7;Z-8; Z-9;Z-10), cuja descrição se encontra apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Descrição das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios de FTIR-ATR.

Amostra	Tratamento de superfície
Z - 1; Z - 2	-
Z - 3; Z - 4	EP - ES
Z - 5; Z - 6	EP - OS
Z - 7; Z - 8	EP - ES após maceração
Z - 9; Z - 10	EP - OS após maceração

3.2 Material e metodologias

3.2.1 Envelhecimento acelerado

Os ensaios de envelhecimento acelerado foram executados numa estufa de modelo Venticell à temperatura de 37,0 °C, utilizando as amostras identificadas na Tabela 3.1 no subcapítulo 3.1. Na Tabela 3.4 apresenta-se a metodologia aplicada neste estudo.

Tabela 3.4 - Metodologia aplicada nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Períodos	Ensaio A		Ensaio B		Ensaio C
1º	7 dias - T ambiente	Corresponde	1 dia - 37° C	Ou	2 dias - 37 ° C
2º	14 dias - T ambiente		2 dias - 37°C		4 dias - 37°C
3º	30 dias - T ambiente		4 dias - 37°C		8 dias - 37°C
4º	60 dias - T ambiente		13 dias - 37 ° C		25 dias - 37°C

As amostras foram colocadas longitudinalmente na estufa para promover uma secagem uniforme ao longo do tempo. Após cada período de secagem, procedeu-se à análise do desempenho físico-químico de cada rolha, através da realização de ensaios de determinação da força de extração, medição da capilaridade e determinação da absorvância. Para cada ensaio realizado, foi utilizada uma amostra de 6 rolhas.

Para além da caracterização/avaliação das rolhas sujeitas a um envelhecimento acelerado, também se avaliaram rolhas que foram mantidas à temperatura ambiente.

3.2.2 Ensaio de controlo de qualidade

A AI possui um conjunto de métodos de ensaio de controlo de qualidade que são executados ao longo do processo produtivo das rolhas de cortiça. Dos protocolos de ensaio existentes na empresa, para rolhas de cortiça com tratamento de superfície à base de parafina e/ou silicone, foram realizados ensaios referentes à capilaridade (ME.GR.DCQ.28), força de extração (ME.GR.DCQ.50) e absorvância (ME.GR.DCQ.55).

Medição da Capilaridade

Com o intuito de verificar a eficácia do tratamento de superfície em rolhas de cortiça, recorre-se à medição da capilaridade com adaptação da norma ISO 9727 - 1991 em revisão [48]. O procedimento experimental baseia-se na introdução de 6 topos de rolhas de cortiça, constituindo uma amostra, num tabuleiro retangular contendo vinho tinto (13,5%) que pode ser substituído por uma solução hidroalcoólica 12%, com uma altura de aproximadamente 3 mm, durante um período de tempo de 24 horas, como se ilustra nas Figuras 3.1 e 3.2. Após esse período de tempo, observam-se as rolhas de cortiça e se existir subida do líquido pela superfície da rolha, ou seja, migração do vinho na superfície da rolha ou no seu interior, mede-se a altura do pico mais alto a partir da linha de contacto do líquido.



Figura 3.1 - Imagem da ausência do fenómeno de capilaridade numa amostra.



Figura 3.2 - Imagem do fenómeno de capilaridade numa amostra.

Determinação da força de extração

Este método tem como objetivo determinar a força que é necessária para extrair uma rolha de cortiça do gargalo de uma garrafa e pode ser utilizado em rolhas de cortiça com tratamento de superfície e/ou rolhas capsuladas, após repouso de 24 horas antes da execução do ensaio de acordo com a norma NP 2803 - 4:96 - Rolhas cilíndricas de cortiça [49]. Ensaio físico. Parte 4: Determinação da força de extração e com a norma ISO 9727-5 - Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físico - Parte 5: Determinação da força de extração [50]. A última norma refere-se à determinação da força de extração, sendo que o valor obtido deste parâmetro para qualquer tipo de rolhas deve estar compreendido entre 15 e 45 daN, localizando-se o valor mínimo conciliável com boa vedação e o valor máximo conciliável com boa vedação, respetivamente.

A técnica experimental abrange desde o rolhamento das garrafas e estabilização por um período de tempo, mínimo de 1 hora até à leitura da força de extração, F_e , máxima utilizando para tal uma prensa dinamométrica. Foram recolhidas 6 rolhas das amostras identificadas na Tabela 3.1 no subcapítulo 3.1 após sucessivos períodos de tempo de envelhecimento acelerado e de envelhecimento natural.

Determinação da absorvância

O ensaio de determinação da absorvância foi realizado de acordo com o Código Internacional das Práticas Rolheiras, CIPR – 6.05 [19], e o Plano de Amostragem 2013 da AI, a um comprimento de onda de 420 nm, uma vez que a este comprimento se deteta a cor amarela que os macerados possuem, em rolhas de cortiça após sucessivos períodos de tempo de envelhecimento acelerado e de envelhecimento natural. Para cada amostra recolheram-se 5 rolhas e efetuou-se a sua maceração

(água destilada) e agitação durante 1 hora, seguiu-se a sua filtração e por último utilizou-se um espectrofotómetro UV/Vis, que inclui uma fonte de energia (radiação), um porta amostras (sólidos ou líquidos), um instrumento de dispersão, um detetor e uma célula de quartzo 10 mm de percurso ótico em relação à solução referência (água destilada), para realizar a leitura da absorvância de cada um dos macerados, nomeadamente 3 leituras, sendo o valor final de absorvância a sua média aritmética.

3.2.3 Ângulo de contacto

Estes ensaios foram realizados no laboratório de química da AI, utilizando para tal uma solução hidroalcoólica 20% (V/V) para que ocorra a imersão das amostras identificadas na Tabela 3.2 no subcapítulo 3.1, e uma solução teste de água e álcool isopropílico (80/20) (V/V) corada com azul de metileno, empregue na forma de gota sobre a superfície externa da rolha de cortiça. É ainda de referir que não se utilizou nenhum aparelho de medição de ângulo de contacto.

Para testar a eficácia do tratamento de superfície nas rolhas de cortiça procedeu-se à imersão de 5 rolhas por frasco em cada ensaio (ensaio de maceração) durante 24 horas, em estufa à temperatura de 40°C, após esse período de tempo retiraram-se os frascos da estufa e as rolhas secaram à temperatura ambiente. O último passo do método consistiu na deposição de uma gota de solução teste na superfície da rolha, sem e após período de maceração, durante cinco minutos, avaliando assim, não só a eficácia, mas também as propriedades de superfície/hidrofobicidade da rolha (Θ) [40].

Nos ensaios em que não foi possível medir o ângulo de contacto, isto é, quando houve espalhamento da gota de solução teste, recorreu-se a um método de controlo de qualidade, particularmente à medição da capilaridade para confirmar o resultado.

Para cada ensaio realizou-se o registo fotográfico de cada gota, como se ilustra nas Figuras 3.3 e 3.4 e o tratamento dos dados foi feito através do software de processamento e análise de imagens digitais, *ImageJ* e do software estatístico, *Statistical Package for the Social Sciences, IBM SPSS Statistics 22.0*.



Figura 3.3 - Imagem da deposição de uma gota de solução na posição horizontal da rolha.



Figura 3.4 - Imagem da deposição de uma gota de solução na posição vertical da rolha.

3.2.4 Metodologia de tratamento de dados através do software IBM SPSS 22.0

Envelhecimento acelerado - Força de extração

Com o intuito de comparar as médias da força de extração entre os três grupos em estudo (A, B e C) das duas amostras **X - 1** e **X - 2**, verificou-se se os pressupostos de análise de variância simples (One way ANOVA - Paramétrica) eram cumpridos pelos diferentes grupos em estudo. Os pressupostos exigidos para esta análise estatística incluem grupos de observações independentes (*g* amostras aleatórias), cada grupo de observações deve provir de uma distribuição normal e a variância das *g* populações deve ser a mesma. [51]

Se os pressupostos exigidos forem cumpridos analisam-se estatisticamente os dados pela One way ANOVA – Paramétrica, contudo como o tamanho da amostra é bastante reduzido (3 grupos com 4 observações cada) [52] optou-se pela realização de um teste de hipótese não paramétrico – Teste de Krustal - Wallis equivalente à análise paramétrica, no qual se compararam as medianas entre os três grupos e as hipóteses a testar foram:

$$H_0: \eta_A = \eta_B = \eta_C \text{ e } H_1: \exists i: \eta_i \neq \eta \text{ pelo menos para um } i, \text{ com } i = A, B, C$$

em que η_i representa a mediana da força de extração de cada grupo e η representa a mediana de todos os grupos. [51]

Ângulo de Contacto

Para a realização da análise estatística dos valores do ângulo de contacto das sucessivas amostras, **Y - 7** (Lavação Nova 101), **Y - 8** (EP - ES), **Y - 9** (EP - ES após maceração), **Y - 10** (EP-OS) e **Y - 11** (EP - OS após maceração) construíram-se diagramas de caixa de bigodes e retiraram-se os dados de ângulo de contacto dos pontos extremos dos respetivos diagramas. [51]

Com o propósito de averiguar a proporção dos valores de ângulo do contacto, $\Theta \geq 90^\circ$, das diversas amostras, recorreu-se ao teste de hipóteses não paramétrico, binomial, definindo a seguinte hipótese, sendo *p* desconhecido [51]:

$$H_0: p = p_0 \text{ e } H_1: p < p_0$$

Para cada amostra definiram-se as seguintes hipóteses:

$$\text{Amostra Y - 7 } H_0: p = 0,8 \text{ e } H_1: p < 0,8$$

$$\text{Amostra Y - 8 } H_0: p = 0,65 \text{ e } H_1: p < 0,65$$

$$\text{Amostra Y - 9 } H_0: p = 0,6 \text{ e } H_1: p < 0,6$$

$$\text{Amostra Y - 10 } H_0: p = 0,6 \text{ e } H_1: p < 0,6$$

Amostra **Y - 11** $H_0: p = 0,6$ e $H_1: p < 0,6$

Todos os valores de proporção de teste para as diversas amostras correspondem à proporção máxima obtida tal que os valores de ângulo de contacto sejam superiores a 90°.

Com o objetivo de comparar as médias das amostras emparelhadas, **Y - 8** e **Y - 9**, averiguou-se a normalidade das duas populações e uma vez que estas provêm de uma distribuição normal, recorreu-se ao teste de hipóteses paramétrico T, definindo como hipóteses [51]:

$$H_0: \mu_{Y-8} = \mu_{Y-9} \text{ e } H_1: \mu_{Y-8} \neq \mu_{Y-9}$$

Para as amostras emparelhadas **Y - 10** e **Y - 11**, averiguou-se a normalidade das duas populações e uma vez que ambas não provêm de uma distribuição normal, realizou-se o teste não paramétrico dos Sinais de forma a comparar as suas medianas, definindo como hipóteses [51]:

$$H_0: \eta_{Y-10} = \eta_{Y-11} \text{ e } H_1: \eta_{Y-10} \neq \eta_{Y-11}$$

Para as quatro amostras independentes, **Y - 8/Y - 10** e **Y - 9 /Y - 11** utilizou-se o teste não paramétrico, U the Mann - Whitney de forma a comparar as suas medianas, definindo como hipóteses [51]:

$$H_0: \eta_{Y-8} - \eta_{Y-10} = 0 \text{ e } H_1: \eta_{Y-8} - \eta_{Y-10} \neq 0$$

$$H_0: \eta_{Y-9} - \eta_{Y-11} = 0 \text{ e } H_1: \eta_{Y-9} - \eta_{Y-11} \neq 0$$

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada

Para a realização dos ensaios FTIR, utilizaram-se as amostras identificadas na Tabela 3.3 no subcapítulo 3.1 e para cada amostra cortou-se uma tira e colocou-se num espectrofotómetro (Bruker Optics Modelo Tensor 27) com o acessório de ATR (Golden Gate), uma resolução de 4 cm⁻¹ com 256 varrimentos para a amostra e o *background* considerando o intervalo de comprimento de onda de 4000 a 350 cm⁻¹.

Os espectros foram determinados no modo de absorvância em função do comprimento de onda e o tratamento de dados foi realizado no programa EXCEL do Microsoft Office 2016.

4. Apresentação dos resultados e sua discussão

4.1 Análise de reclamação de não-conformidade de produto final na UI Portocork

Com o objetivo de aumentar o conhecimento do processo de tratamento de superfície utilizado na UI *Portocork* recorreu-se à análise de uma reclamação por parte de um cliente, ao nível da qualidade do produto final. A reclamação consistia em resíduos de tratamento de superfície visíveis nas rolhas, particularmente em poros e/ou fendas, ou seja, existia um depósito branco de tratamento de superfície nas rolhas de cortiça natural, de classe 2º, de calibre 49x24 mm e de lavação Nova 101, que afetou o seu aspeto visual, mas não teve influência no comportamento/desempenho da rolha.

Para encontrar, organizar e classificar as possíveis origens/causas desta não conformidade e tendo como objetivo a melhoria do processo, aplicou-se a ferramenta gráfica intitulada por diagrama de causa-efeito ou diagrama de *Ishikawa*, como se pode observar na Figura 4.1 - uma das ferramentas mais populares pelo seu formato que auxilia o *brainstorming* de ideias e pretende solucionar o problema raiz ou a causa do problema [22,23].



Figura 4.1 - Exemplo de um diagrama de Ishikawa aplicado a problemas de controlo da qualidade (adaptado de [22]).

O diagrama de causa-efeito foi construído em diversas etapas, iniciando o processo pelas causas assinaladas a preto na Figura 4.2 e foi completado posteriormente com as ideias assinaladas a laranja associadas ao problema encontrado, demonstrando ser uma ferramenta que beneficia se for construída em equipa, para que cada elemento da empresa possa acrescentar possíveis causas e debater diferentes ideias com o intuito de chegar às causas-raiz do problema, com o propósito de desenvolver e aplicar planos de ação para mitigar os efeitos das causas-raiz ou de eliminar totalmente uma futura ocorrência.

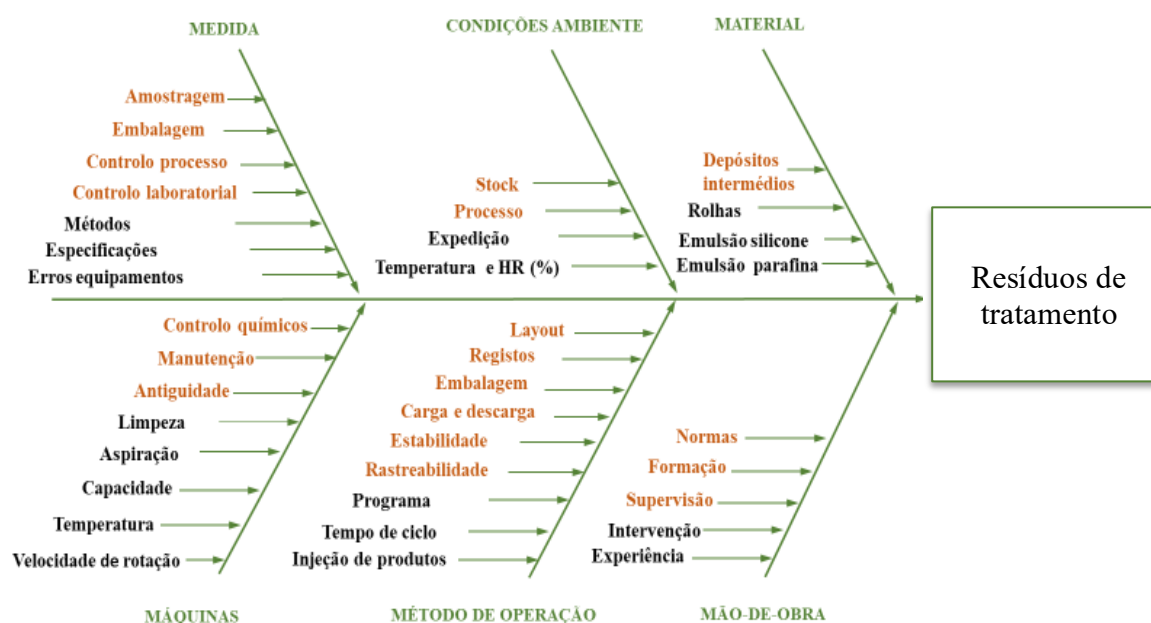


Figura 4.2 - Diagrama de causa-efeito aplicado à não conformidade detetada no produto final.

4.2 Avaliação do histórico de TRS estudados pelo I&D

A avaliação do histórico de tratamentos de superfície teve como objetivo aprofundar o conhecimento no que à validação de produtos alternativos diz respeito e consistiu na recolha ativa de informação, nomeadamente, principais conclusões dos projetos de validação dos produtos químicos alternativos estudados anteriormente.

Esta informação é confidencial, e por isso não é aqui exposta.

4.3 Acompanhamento dos projetos de produtos de TRS alternativos

O acompanhamento dos projetos de tratamentos de superfície de produtos alternativos consistiu, particularmente, na execução de múltiplos ensaios de amostras de cada projeto em diferentes fases de execução (piloto, semi-industrial e engarrafamento) conjuntamente com o Departamento de I&D, que estão associados a cada segmento de vinho, nomeadamente para vinhos tranquilos (VT) e para vinhos espumosos (VE) e a três tipos diferentes de rolhas, especificamente Natural, Técnica e Champanhe.

Um projeto de validação integra diversas fases, iniciando-se com o planeamento (fase A) que integra o preenchimento de documentos, a fase seguinte é a etapa de execução (fase B) que inclui a verificação da documentação técnica e de amostras do produto, a realização de ensaios experimentais/piloto cujo objetivo é comparar a performance físico-mecânica obtida das rolhas com os dois produtos. Esta fase também integra a concretização de ensaios semi-industriais cujo intuito é analisar a aplicabilidade do novo produto em comparação com o produto de referência, a realização de engarrafamento em cave cujo propósito é analisar a performance do produto engarrafado ao longo de um ano com várias aberturas durante esse período, a realização do ensaio industrial que envolve a aprovação do desempenho do produto em conjunto com a formalização de encomenda para seguimento junto ao cliente e, por último, a conclusão do projeto onde se analisa o relatório para a tomada da decisão final.

A última fase constitui a implementação do novo produto (fase C), que inclui o planeamento, o acompanhamento do processo e por fim, a conclusão da aprovação do produto em conjunto com as instruções/normas de trabalho e o caderno de encargos e especificações.

4.4 Análise crítica do protocolo de validação de produtos utilizados no tratamento de superfície

De acordo com o primeiro objetivo do projeto, que se baseia na pesquisa e validação de produtos alternativos, analisou -se criticamente o respetivo protocolo internamente designado por (GR.DEP.014.1).

O protocolo de validação de produtos alternativos utilizados no tratamento de superfície inclui a descrição de cada etapa e fase do projeto, objetivo, duração, análise de documentos e amostras associados ao produto, execução e especificação de valores de diversos ensaios físico-mecânicos, químicos, sensoriais e visuais.

Após a análise detalhada do protocolo de validação, concluiu-se que não existe um método de controlo de qualidade, rápido e eficaz que seja capaz de verificar de forma evidente a quantidade de tratamento utilizada e a distribuição homogénea ou heterogénea do tratamento de superfície na

rolha de cortiça. Os métodos anteriormente propostos incluíam a extração com solventes para controlar a quantidade de produto aplicado, no entanto, o extrato obtido contém maioritariamente componentes que constituem a cortiça e parafina [24]. No protocolo constam outros métodos utilizados/estudados como a medição de absorção, a medição da força de extração (força necessária para extrair a rolha da garrafa) e a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) na qual as bandas características da parafina se podem sobrepor às bandas características dos constituintes da cortiça. [28,29]

Um método alternativo estudado consistiria em determinar o coeficiente de atrito, que é definido como a proporção da força de compressão aplicada contra a superfície e a força de atrito tangencial à superfície necessária para manter uma certa velocidade do corpo [12,30], das rolhas de cortiça, antes e após o processo de tratamento de superfície com o intuito de verificar e controlar a distribuição do tratamento de superfície nas rolhas de cortiça de forma a torná-la homogênea. Este parâmetro é uma das propriedades de superfície mais relevantes e inclui duas componentes: adesão e perda inelástica sendo que a primeira consiste nas interações estabelecidas a nível atômico/molecular entre duas superfícies em contato e a segunda a energia que é necessário fornecer para quebrar essas ligações adesivas e possa ocorrer a separação das superfícies [12].

O coeficiente de atrito da cortiça (parâmetro adimensional) apresenta um valor de cerca de 0,5 entre a cortiça e o vidro, o que pode acarretar as forças de inserção e extração da garrafa muito elevadas se não existisse o processo de tratamento de superfície. [14,17]

O processo de tratamento de superfície, ou seja, um revestimento com um filme lubrificante (acabamento) com parafina e/ou silicone, irá reduzir ou eliminar o processo descrito anteriormente, tendo como consequência a redução da força de inserção e extração da rolha de cortiça. Contudo, a medição deste parâmetro é difícil no que concerne a métodos experimentais, tanto ao nível da dimensão da amostra pretendida como o procedimento experimental em si. [31]

Outra conclusão retirada da análise crítica foi que o processo de validação de produtos de tratamento de superfície alternativos pode ter uma longa duração temporal até à sua conclusão. Para encurtar esse tempo de decisão estudaram-se possíveis alterações físico-químicas das rolhas tratadas, após o processo de envelhecimento acelerado e compararam-se com as alterações registadas à temperatura ambiente (envelhecimento natural) durante um período de tempo mais alargado. Se não existirem alterações físico-químicas nas rolhas de cortiça, durante o período de envelhecimento acelerado, pode reduzir-se assim o tempo de decisão de um projeto de investigação.

De acordo com o segundo objetivo deste projeto propôs-se estudar também as propriedades de superfície externas/hidrofobicidade das rolhas de cortiça, nomeadamente a molhabilidade, através da medição de ângulos de contacto de forma a avaliar a eficácia do tratamento de superfície aplicado nas rolhas de cortiça, constituindo assim um novo método de validação do controlo de processo do

tratamento de superfície. Por último, realizaram-se ensaios de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) com o propósito de testar a conformidade / não conformidade das principais conclusões retiradas dos ensaios mencionados anteriormente.

4.5 Resultados do estudo do envelhecimento acelerado

Para a realização destes ensaios, utilizaram-se amostras definidas na Tabela 3.1 no subcapítulo 3.1.

Primeiramente realizou-se o controlo da escolha e o controlo de processo das rolhas apenas lavadas, seguidamente, após o período de envelhecimento acelerado e o período à temperatura ambiente aplicaram-se diversos métodos de ensaio, desde a determinação da força de extração, a medição da capilaridade e a determinação da absorvância de forma a comparar os resultados obtidos.

4.5.1 Estudo do envelhecimento acelerado da amostra X - 1 (EP - ES)

Força de extração

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e os períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se a determinação da força de extração da amostra **X - 1**, cujos resultados obtidos da análise inferencial dos três grupos se encontram na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise inferencial dos valores da força de extração dos três grupos da amostra **X - 1**.

Ensaio	Máximo (daN)	Mínimo (daN)	Moda (daN)	Média (daN)	Desvio-padrão
A	28,6	25,5	25,5	26,8	1,4
B	24,5	21,9	21,9	23,6	1,2
C	29,0	25,0	25,0	27,3	1,7

Como se pode observar na Tabela 4.1, o valor médio da força de extração do grupo B é inferior relativamente aos valores dos restantes grupos, tal como o valor do desvio-padrão obtido para este grupo, ou seja, os valores da força de extração apresentam uma dispersão menor e o valor máximo e mínimo da força de extração também é inferior aos valores dos restantes grupos em estudo.

Atendendo a que o valor médio mais elevado da força de extração pertence ao grupo C, tal como o valor mais elevado de desvio-padrão, conclui-se que a metodologia aplicada neste ensaio leva a um ligeiro aumento do valor da força de extração da amostra **X - 1** quando comparado com o grupo A, apresentando os dois ensaios valores próximos entre si, uma vez que o ensaio C tem períodos de tempo em estufa superiores comparativamente ao ensaio B.

Comparando as três diferentes metodologias de ensaio verifica-se que todos os valores médios da força de extração se encontram dentro do limite especificado (15 - 45 daN), ou seja, todos os valores obtidos são compatíveis com uma boa vedação.

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados da média da força de extração dos três grupos (A, B e C) para a amostra **X - 1**. Os resultados dos testes de normalidade e de homogeneidade de variâncias encontram-se na Tabelas 4.3 e 4.4 abaixo apresentadas.

Tabela 4.2 - Resultados da média da força de extração e do desvio-padrão dos três grupos da amostra **X - 1**.

	Ensaio A	Desvio-padrão	Ensaio B	Desvio-padrão	Ensaio C	Desvio-padrão
\bar{X} - 1º período (daN)	27,0	2,8	23,7	7,2	25,0	3,2
\bar{X} - 2º período (daN)	25,9	2,3	24,3	3,1	26,9	3,7
\bar{X} - 3º período (daN)	28,6	4,3	24,5	5,7	28,1	2,4
\bar{X} - 4º período (daN)	25,5	1,7	21,9	5,6	29,0	4,1

Tabela 4.3 - Testes de Normalidade referentes à amostra **X - 1**.

	Testes de Normalidade						
	Grupo	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
F. Extração	A	0,230	4	.	0,928	4	0,580
	B	0,284	4	.	0,848	4	0,218
	C	0,188	4	.	0,969	4	0,837

Tabela 4.4 - Testes de Homogeneidade de Variâncias referente à amostra **X - 1**.

	Testes de Homogeneidade de Variâncias			
	Estatística de Levene	df1	df2	Sig.
F. Extração	0,375	2	9	0,698

O resultado do teste não paramétrico de Krustal-Wallis com o intuito de comparar as medianas obtidas da força de extração entre os três grupos (A, B e C) encontra-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Teste de Krustal-Wallis para a análise das três medianas dos grupos da amostra **X - 1**.

	Hipótese Nula	Teste	Sig.*	Decisão
1	A distribuição de F.Extração é a mesma entre as categorias de Grupo	Teste de Krustal-Wallis de Amostras Independentes	0,024	Rejeitar a hipótese nula

*São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é 0,05.

Observando a Tabela 4.5 verifica-se que o valor do $p\text{-value} = 0,024 < 0,05$ do teste de Krustal-Wallis, rejeitando-se assim a hipótese nula, com base na amostra **X - 1** e para o nível de significância de 5%, conclui-se que existe pelo menos um grupo em que a mediana da força de extração da amostra **X - 1** é significativamente diferente dos restantes, particularmente o grupo B, uma vez que este ensaio tem períodos de tempo em estufa inferiores comparativamente ao ensaio C, sugerindo um afastamento em relação ao ensaio A (período de tempo superior à temperatura ambiente).

Face aos resultados obtidos anteriormente, conclui-se que a metodologia de envelhecimento acelerado, nestas condições, não pode ser utilizada com o intuito de reduzir o tempo correspondente à fase de engarrafamento do protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

Capilaridade

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se o ensaio de medição de capilaridade da amostra **X - 1**.

Com base nos resultados obtidos verifica-se que existem diferenças entre os três ensaios realizados, nomeadamente entre grupo B e os restantes ensaios, no que se refere à capilaridade da amostra **X - 1**, tendo esta apresentado um valor positivo no ensaio B - 1d, ou seja, ocorreu migração do vinho na superfície da rolha, número três, como se observa na Figura 4.3, ao contrário dos restantes grupos em que o valor obtido da capilaridade foi nulo.



Figura 4.3 - Imagem do estudo da capilaridade da amostra **X - 1** quando submetida a período de envelhecimento acelerado.

Após a repetição do ensaio B - 1d, o valor obtido de capilaridade da amostra é nulo, levando a inferir que o ensaio realizado anteriormente, não apresenta um valor fiável, devido provavelmente ao contacto da rolha número três com alguma rolha próxima de si.

Tendo por base os resultados anteriores, conclui-se que os ensaios de envelhecimento acelerado, nestas condições, não afetam os valores de capilaridade da amostra **X - 1**, pelo que se pode utilizar esta metodologia para acelerar a obtenção de resultados.

Absorvância

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se a determinação da absorvância da amostra **X - 1**.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de absorvância obtidos para as amostras **X - 1** e **X - 3** e a percentagem de superfície total revestida para os diversos ensaios, segundo a equação apresentada anteriormente no subcapítulo 2.3.4.

Tabela 4.6 - Resultados da média da absorvância das amostras **X - 1** e **X - 3** e dos valores de RT.

Ensaio	\bar{X}_{X-1}	\bar{X}_{X-3}	RT (%)
A - 7d	0,870	0,0830	90,5
B - 1d	1,22		93,2
C - 2d	0,910		90,8
A - 14d	0,120		27,8
B - 2d	0,690		87,9
C - 4d	0,230		63,4
A - 1 mês	0,100		17,3
B - 4d	0,140		42,1
C - 8d	0,980		91,6
A - 2 meses	0,140		42,2
B - 13d	0,380		78,2
C - 25d	0,890		90,7

Como se pode observar na Tabela 4.6, os resultados obtidos demonstram uma grande heterogeneidade na percentagem de superfície total revestida, incluindo conjuntos de valores RT pertencentes ao ensaio A muito baixos, à exceção do valor do ensaio após uma semana que é bastante elevado e conjuntos de valores de RT pertencentes aos ensaios B e C muito baixos e muito elevados, contudo estes valores são semelhantes entre si e superiores quando comparados com o ensaio A.

Os resultados obtidos ilustram que a amostra **X - 1** referente ao ensaio C - 8d é a melhor revestida apresentando 91,6% de superfície revestida e, por outro lado, a amostra **X - 1** relativa ao ensaio A - 1 mês é a pior revestida uma vez que só integra 17,3% de superfície revestida.

Face aos resultados anteriores conclui-se que existe uma heterogeneidade significativa dos valores de RT entre os ensaios de envelhecimento acelerado, em condições forçadas, e de envelhecimento natural, em condições ambiente, na amostra **X - 1**, pelo que seria necessário a

realização de estudos mais aprofundados para retirar conclusões, nomeadamente em relação ao processo de extração/maceração dado que o tipo de solvente utilizado pode influenciar a percentagem de superfície total revestida.

Nestas condições, o ensaio de envelhecimento acelerado não permite retirar conclusões definitivas face à aplicação desta metodologia na amostra **X -1**, com o intuito de reduzir o tempo correspondente à fase de engarrafamento do protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

4.5.2 Estudo do envelhecimento acelerado da amostra X - 2 (EP - OS)

Força de extração

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se a determinação da força de extração da amostra **X - 2**, cujos resultados obtidos da análise inferencial dos três grupos se encontram na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Análise inferencial para os valores da força de extração dos três grupos da amostra **X - 2**.

Ensaio	Máximo (daN)	Mínimo (daN)	Moda (daN)	Média (daN)	Desvio-padrão
A	28,7	23,7	23,7	25,6	2,2
B	26,2	23,3	23,3	24,6	1,2
C	26,0	24,3	24,3	25,0	0,77

Como se pode observar na Tabela 4.7 os valores médios da força de extração dos três grupos são relativamente próximos entre si, ao contrário do que sucedeu para a amostra **X - 1**.

Atendendo a que o valor médio mais elevado da força de extração pertence ao grupo A tal como o valor mais elevado de desvio-padrão, os valores da força de extração apresentam uma dispersão maior, conclui-se que a metodologia aplicada neste ensaio leva ao aumento do valor da força de extração da amostra **X - 2** quando comparado com o grupo B e C, no entanto os três ensaios possuem valores muito próximos entre si.

Comparando as três diferentes metodologias de ensaio verifica-se que todos os valores médios da força de extração se encontram dentro do limite especificado (15 - 45 daN), ou seja, todos os valores obtidos são compatíveis com uma boa vedação.

Na Tabela 4.8 encontram-se os resultados da média da força de extração dos três grupos (A, B e C) para a amostra **X - 2**. Os resultados dos testes de normalidade e de homogeneidade de variâncias encontram-se nas Tabelas 4.9 e 4.10 abaixo apresentadas.

Tabela 4.8 - Resultados da média da força de extração e do desvio-padrão dos três grupos da amostra **X - 2**.

	Ensaio A	Desvio-padrão	Ensaio B	Desvio-padrão	Ensaio C	Desvio-padrão
\bar{X} - 1º período (daN)	24,7	6,1	23,3	2,7	24,3	3,3
\bar{X} - 2º período (daN)	23,7	3,5	24,7	6,1	25,2	3,1
\bar{X} - 3º período (daN)	25,3	2,8	24,4	1,4	24,5	2,7
\bar{X} - 4º período (daN)	28,7	4,0	26,2	3,5	26,0	1,7

Tabela 4.9 - Testes de Normalidade referentes à amostra **X - 2**.

	Testes de Normalidade						
	Grupo	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
Força de Extração	A	0,305	4	.	0,886	4	0,363
	B	0,233	4	.	0,973	4	0,859
	C	0,242	4	.	0,927	4	0,579

Tabela 4.10 - Testes de Homogeneidade de Variâncias referente à amostra **X - 2**.

	Testes de Homogeneidade de Variâncias			
	Estatística de Levene	df1	df2	Sig.
Força de Extração	1,37	2	9	0,302

O resultado do teste não paramétrico de Krustal-Wallis com o intuito de comparar as medianas obtidas da força de extração entre os três grupos (A, B e C) encontra-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Teste de Krustal-Wallis para a análise das três medianas dos grupos da amostra **X - 2**.

	Hipótese Nula	Teste	Sig.*	Decisão
1	A distribuição de F. Extração é a mesma entre as categorias de Grupo	Teste de Krustal-Wallis de Amostras Independentes	0,789	Reter a hipótese nula

*São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é 0,05.

Observando a Tabela 4.11 verifica-se que o valor do $p\text{-value} = 0,789 > 0,05$ do teste de Krustal-Wallis, pelo que não se rejeita a hipótese nula, com base na amostra **X - 2** e para o nível de

significância de 5%, conclui-se que não existe nenhum grupo em que a mediana da força de extração da amostra **X - 2** seja significativamente diferente dos restantes grupos.

Face aos resultados obtidos anteriormente, concluiu-se que a metodologia de envelhecimento acelerado, nestas condições, pode ser utilizada com o intuito de reduzir o tempo correspondente à fase de engarrafamento do protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

Capilaridade

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se o ensaio de medição de capilaridade na amostra **X - 2**.

Tendo em conta os resultados obtidos verifica-se que não existem diferenças entre os três ensaios realizados, no que se refere à capilaridade da amostra **X - 2**, tendo esta sido nula para todos os ensaios, ou seja, não ocorreu migração do vinho na superfície da rolha ou no seu interior, demonstrando desta forma a eficácia do tratamento de superfície aplicado (EP - OS).

Atendendo aos resultados obtidos, conclui-se que os ensaios de envelhecimento acelerado, nestas condições, não afetam os valores de capilaridade da amostra **X - 2**, pelo que se pode utilizar esta metodologia para acelerar a obtenção de resultados.

Absorvância

Após os diversos períodos de envelhecimento acelerado (B e C) e períodos à temperatura ambiente (A) efetuou-se a determinação da absorvância da amostra **X - 2** e a quantificação da superfície revestida com tratamento de superfície para cada ensaio.

A Tabela 4.12 apresenta os valores de absorvância obtidos para as amostras **X - 2** e **X - 3** e a percentagem de superfície total revestida para os diversos ensaios.

Tabela 4.12 - Resultados da média da absorvância das amostras **X - 2** e **X - 3** e dos valores de RT.

Ensaio	\bar{X}_{X-2}	\bar{X}_{X-3}	RT (%)
A - 7d	0,160	0,0830	49,8
B - 1d	0,160		46,6
C - 2d	0,140		39,3
A - 14d	0,640		87,0
B - 2d	0,130		35,5
C - 4d	0,130		36,3
A - 1 mês	0,680		87,8
B - 4d	0,140		42,8
C - 8d	0,130		35,8
A - 2 meses	0,110		24,8
B - 13d	0,110		27,6
C - 25d	0,120		26,7

Como se pode observar na Tabela 4.12, os resultados obtidos demonstram uma heterogeneidade significativa dos valores de percentagem de superfície total revestida, incluindo conjuntos de valores de RT pertencentes ao ensaio A muito elevados e muito baixos e conjuntos de valores de RT pertencentes aos ensaios B e C muito elevados e muito baixos, contudo estes valores são semelhantes entre si e inferiores quando comparados com o ensaio A.

Os resultados obtidos ilustram que a amostra **X - 2** referente ao ensaio A - 1 mês é a melhor revestida apresentando 87,8% de superfície revestida e, por outro lado, a amostra **X - 2** relativa ao ensaio A - 2 meses é a pior revestida uma vez que só integra 24,8% de superfície revestida.

De acordo com os resultados obtidos constata-se que o ensaio C é o único em que existe uma relação decrescente dos valores de RT e comparando esta metodologia de envelhecimento acelerado na amostra **X - 2** com a amostra **X - 1** conclui-se que existe uma menor dispersão dos valores de RT na amostra **X - 2**. Mesmo assim, face aos resultados anteriores conclui-se que existe uma heterogeneidade dos valores de RT entre os ensaios de envelhecimento acelerado, em condições forçadas, e de envelhecimento natural, em condições ambiente, na amostra **X - 2**, pelo que seria necessário a realização de estudos mais aprofundados para extrair conclusões, nomeadamente em relação ao processo de extração/maceração dado que o tipo de solvente utilizado pode influenciar a percentagem de superfície total revestida.

Nestas condições, o ensaio de envelhecimento acelerado leva a inferir uma possível utilização desta metodologia na amostra **X - 2**, com o intuito de reduzir o tempo correspondente à fase de engarrafamento do protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

4.6 Resultados da medição de ângulos de contacto

Para a realização destes ensaios utilizaram-se as amostras definidas na Tabela 3.2, seguiu-se o procedimento experimental e a metodologia do tratamento de dados descrito no subcapítulo 3.1, realizando primeiramente a medição do ângulo de contacto, em amostras desde **Y - 1** até **Y - 6**, seguidamente em amostras de **Y - 7**, **Y - 8** e **Y - 9** e por último a medição deste parâmetro em amostras **Y - 10** e **Y - 11**.

4.6.1 Rolhas naturais: Amostras Y - 1 até Y - 6

A Figura 4.4 ilustra a média dos ângulos de contacto dos vários ensaios realizados nas amostras **Y - 1** até **Y - 6**.

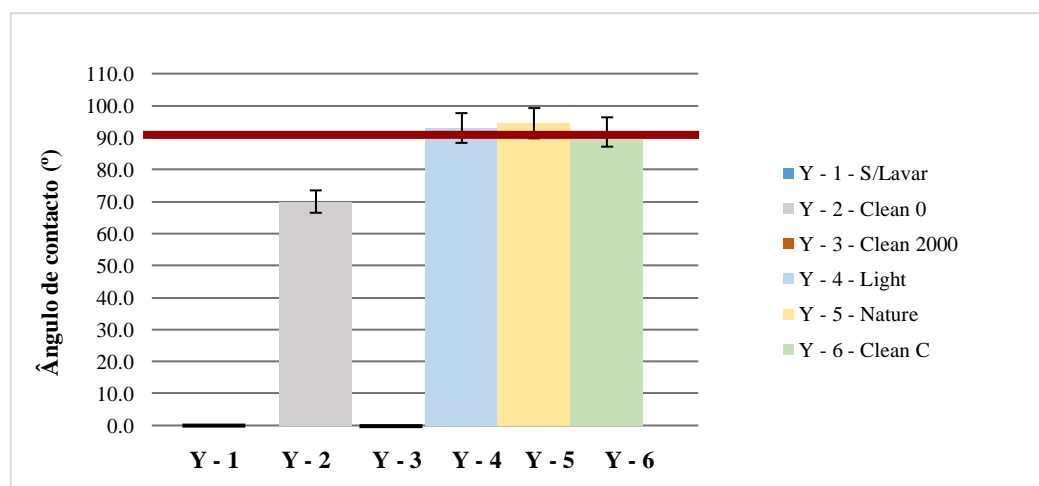


Figura 4.4 - Representação gráfica da média das medições do ângulo de contacto utilizando amostras **Y - 1** até **Y - 6**.

Analisando a Figura 4.3, verifica-se que para o conjunto de amostras **Y - 1** e **Y - 3**, a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} = 0^\circ$, ocorrendo o fenómeno de molhabilidade completa por parte do solvente, levando a um espalhamento da gota na superfície da rolha de cortiça. A ocorrência deste fenómeno é devida à presença de alguns grupos hidroxilo na superfície da cortiça que interagem com o solvente polar, apesar da permeabilidade baixa que caracteriza a mesma.

Os ensaios realizados às amostras **Y - 2** relevam que, $\overline{X_\theta} < 90^\circ$, já que o solvente correspondente molha a superfície da rolha, ocorrendo dessa forma espalhamento da gota, sendo que este fenómeno já se encontra justificado anteriormente.

Por último, os resultados referentes às amostras **Y - 4**, **Y - 5** e **Y - 6** indicam que, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, ou seja, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota. No caso da amostra **Y - 6**, os resultados indicam que a média dos valores do ângulo de contacto é superior a 90° ,

sendo que este facto decorre da não polaridade do produto de revestimento aplicado na superfície da rolha, tornando-a assim hidrofóbica.

4.6.2 Rolhas naturais: Amostra Y - 7 (Rolhas Lavadas Nova 101)

Dos 50 ensaios realizados na amostra **Y - 7** retiraram-se os valores do ângulo de contacto dos pontos extremos do diagrama de caixa de bigodes, como consta nas Figuras B.1 e B.2 do Apêndice A.

Este procedimento aplicou-se às amostras utilizadas na medição do ângulo de contacto, nomeadamente **Y - 8**, Figuras B.3 e B.4, **Y - 9**, Figuras B.7 e B.8, **Y - 10**, Figuras B.5 e B.6 e **Y - 11**, Figuras B.9 e B.10 que constam no Apêndice A.

Na Tabela 4.13 encontra-se o resumo da análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 7**.

Tabela 4.13 - Medidas de tendência central e de dispersão para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 7**.

Amostra Y - 7	N	Máximo	Mínimo	Moda	Média	Desvio-padrão
Ângulo de Contacto (°)	48	117	85,0	96,0	98,5	7,09

Analisando a Tabela 4.13 verifica-se que a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota, assinalando assim que a superfície da amostra **Y - 7** é hidrofóbica.

4.6.3 Rolhas naturais: Amostras Y - 8 (EP- ES)

Na Tabela 4.14 encontra-se o resumo da análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 8**.

Tabela 4.14 - Medidas de tendência central e de dispersão para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 8**.

Amostra Y - 8	N	Máximo	Mínimo	Moda	Média	Desvio-padrão
Ângulo de Contacto (°)	234	136	50,0	96,0	102	14,6

Analisando a Tabela 4.14 verifica-se que a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota, assinalando assim que a superfície da rolha de cortiça é hidrofóbica e possui um filme lubrificante, que conduz à redução da força de inserção e extração da rolha de cortiça, comprovando-se assim a eficácia do tratamento de superfície (EP - ES) utilizado nesta amostra.

4.6.4 Rolhas naturais: Amostra Y - 9 (EP - ES após maceração)

Na tabela 4.15 encontra-se o resumo da análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 9** em condições forçadas.

Tabela 4.15 - Análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 9**.

Amostra Y - 9	N	Máximo	Mínimo	Moda	Média	Desvio-padrão
Ângulo de Contacto (°)	235	146	50,0	100	95,0	15,1

Analisando a Tabela 4.15 verifica-se que a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota, assinalando assim que a superfície da rolha de cortiça é hidrofóbica e possui um filme lubrificante, comprovando-se assim a eficácia do tratamento de superfície (EP - ES), em condições forçadas, utilizado nesta amostra.

O resultado do teste de normalidade e do teste paramétrico - T das médias dos valores do ângulo de contacto das amostras emparelhadas, **Y - 8** e **Y - 9** encontra-se na Tabela 4.16 e Tabela 4.17 e o teste paramétrico na Tabela 4.18 abaixo apresentadas.

Tabela 4.16- Testes de Normalidade referentes à amostra **Y - 8**.

	Testes de Normalidade					
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
Âng.Contacto.Y - 8	0,0420	234	0,200*	0,993	234	0,334

*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors.

Tabela 4.17- Testes de Normalidade referentes à amostra **Y - 9**.

	Testes de Normalidade					
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
Âng.Contacto.Y - 9	0,0400	235	0,200	0,997	235	0,928

a. Correlação de Significância de Lilliefors.

Tabela 4.18 - Teste - T para a análise das duas médias referentes às amostras **Y - 8** e **Y - 9**.

	Diferenças emparelhadas					t	df	Sig. (2 extremidades)
	Média	Desvio Padrão	Erro padrão da média	95% Intervalo de Confiança da Diferença				
				Inferior	Superior			
Par 1 – Âng.Contacto. Y - 8 e Âng.Contacto. Y - 9	6,21	19,9	1,30	3,65	8,77	4,78	233	0,000

Observando a Tabela 4.16 e a Tabela 4.17 verifica-se que amostras provêm de uma distribuição normal e constata-se pela Tabela 4.18, nomeadamente o valor do $p - value = 0,000 < 0,05$ do teste T, pelo que se rejeita a hipótese nula, com base nas amostras observadas e para o nível de significância de 5%, conclui-se que as médias dos valores do ângulo de contacto das amostras **Y - 8** e **Y - 9** são significativamente diferentes.

Face aos resultados obtidos conclui-se que o ensaio de maceração, em condições forçadas, afeta os valores de ângulo do contacto obtidos, ou seja, altera as propriedades de superfície/hidrofobicidade e compromete a eficácia do tratamento de superfície (EP - ES) aplicado nas amostras **Y - 8** e **Y - 9**.

4.6.5 Rolhas naturais: Y - 10 (EP - OS)

Na Tabela 4.19 encontra-se o resumo da análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 10**.

Tabela 4.19 - Análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 10**.

Amostra Y - 10	N	Máximo	Mínimo	Moda	Média	Desvio-padrão
Ângulo de Contacto (°)	225	136	74,0	100	101	10,6

Analisando a Tabela 4.19 verifica-se que a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota, assinalando assim que a superfície da rolha de cortiça é hidrofóbica, comprovando-se assim a solidez do tratamento de superfície, (EP - OS) utilizado na amostra **Y - 10**.

4.6.6 Rolhas naturais: Y - 11 (EP - OS após maceração)

Na Tabela 4.20 encontra-se o resumo da análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 11**.

Tabela 4.20 - Análise inferencial para os valores do ângulo de contacto da amostra **Y - 11**.

Amostra Y - 11	N	Máximo	Mínimo	Moda	Média	Desvio-padrão
Ângulo de Contacto (°)	236	131	61,0	96,0	97,1	13,3

Analisando a Tabela 4.20 verifica-se que a média dos valores do ângulo de contacto, $\overline{X_\theta} > 90^\circ$, o solvente não molha a superfície da rolha, isto é, não existe espalhamento da gota, assinalando assim que a superfície da rolha de cortiça é hidrofóbica, comprovando-se assim a eficácia do tratamento de superfície (EP - OS), em condições forçadas, utilizado nesta amostra.

O resultado do teste de normalidade e do teste não paramétrico dos Sinais das médias dos valores do ângulo de contacto das amostras emparelhadas, **Y - 10** e **Y - 11** encontram-se nas Tabelas 4.21 e 4.22 e o resultado do teste dos Sinais encontra-se na Tabela 4.23.

Tabela 4.21 - Testes de Normalidade referentes à amostra **Y - 10**.

	Testes de Normalidade					
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
Âng.Contacto.Y - 9	0,997	225	0,000	0,974	214	0,001

b. Correlação de Significância de Lilliefors.

Tabela 4.22 - Testes de Normalidade referentes à amostra **Y - 11**.

	Testes de Normalidade					
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
Âng.Contacto.Y - 11	0,0870	236	0,000	0,983	218	0,0120

a. Correlação de Significância de Lilliefors.

Tabela 4.23 - Teste dos Sinais para a análise das duas medianas referentes às amostras **Y - 10** e **Y - 11**.

	Hipótese Nula	Teste	Sig.*	Decisão
1	A mediana das diferenças entre Âng.Contacto. Y - 10 e Âng. Contacto. Y - 11 é igual a 0.	Teste de Sinal de Amostras Relacionadas.	0,052	Reter a hipótese nula

*São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é 0,05.

Observando a Tabela 4.21 e a Tabela 4.22 verifica-se que amostras não provêm de uma distribuição normal e constata-se pela Tabela 4.23, nomeadamente o valor do $p\text{-value} = 0,052 > 0,050$ do teste de Sinais, pelo que não se rejeita a hipótese nula, com base nas amostras observadas e para o nível de significância de 5%, conclui-se que as medianas do ângulo de contacto das amostras **Y - 10** e **Y - 11**, não são significativamente diferentes.

Face aos resultados obtidos conclui-se que o ensaio de maceração, em condições forçadas, não afeta os valores do ângulo de contacto obtidos, ou seja, não altera as propriedades de superfície/hidrofobicidade e consequentemente, não afeta a eficácia do tratamento de superfície (EP - OS) aplicado nas amostras **Y - 10** e **Y - 11**.

O resultado do teste não paramétrico, U de Mann-Whitney das médias dos valores do ângulo de contacto das amostras independentes, **Y - 8** e **Y -10** encontra-se na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Teste de U de Mann-Whitney para a análise das duas medianas das amostras **Y - 8** e **Y - 10**.

	Hipótese Nula	Teste	Sig.*	Decisão
1	A distribuição de ângulo de contacto é a mesma entre as categorias de amostras.	Teste U de Mann-Whitney de amostras independentes.	0,100	Reter a hipótese nula

*São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é 0,05.

Observando a Tabela 4.24 verifica-se que o valor do $p\text{-value} = 0,100 > 0,05$ do teste U de Mann-Whitney, pelo que não se rejeita a hipótese nula, com base nas amostras observadas e para o nível de significância de 5%, conclui-se que as medianas do ângulo de contacto das amostras **Y - 8** e **Y - 10**, não são significativamente diferentes.

Face aos resultados obtidos conclui-se que as duas amostras **Y - 8** e **Y - 10** não apresentam valores do ângulo de contacto significativamente diferentes, comprovando assim que nestas condições, não existem diferenças na eficácia dos tratamentos quando aplicados nas amostras.

O resultado do teste não paramétrico, U de Mann-Whitney das médias dos valores do ângulo de contacto das amostras independentes, **Y - 9** e **Y - 10** encontra-se na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Teste de U de Mann-Whitney para a análise das duas medianas das amostras de **Y - 9** e **Y - 11**.

	Hipótese Nula	Teste	Sig.*	Decisão
1	A distribuição de ângulo de contacto é a mesma entre as categorias de amostras.	Teste U de Mann-Whitney de amostras independentes	0,009	Rejeitar a hipótese nula

*São exibidas significâncias assintóticas. O nível de significância é 0,05.

Observando a Tabela 4.25 verifica-se que o valor do $p\text{-value} = 0,009 < 0,05$ do teste U de Mann-Whitney, pelo que se rejeita a hipótese nula, com base nas amostras observadas e para o nível

de significância de 5%, conclui-se que as medianas do ângulo de contacto das amostras **Y - 9** e **Y - 11**, são significativamente diferentes.

Face aos resultados obtidos conclui-se que o ensaio de maceração em condições forçadas das amostras **Y - 9** e **Y - 11** apresenta valores do ângulo de contacto significativamente diferentes, comprovando assim que existem diferenças na eficácia dos tratamentos, sendo que o tratamento de superfície (EP - OS) apresenta mais resistência face ao tratamento (EP - ES).

Por último, nas amostras **Y - 8**, **Y - 9**, **Y - 10** e **Y - 11** em que não se verificou que o $\Theta > 90^\circ$ na deposição de duas gotas de líquido em dois locais diferentes da amostra, recorreu-se à medição da capilaridade. Os resultados obtidos demonstram que ocorre o fenómeno de capilaridade, com migração do vinho na superfície da amostra, comprometendo assim a eficácia do tratamento de superfície aplicado e a obtenção de um $\Theta > 90^\circ$.

4.6.7 Resultados do teste binomial para as amostras Y - 7, Y - 8, Y - 9, Y - 10 e Y - 11

Rolhas naturais:

Na Tabela 4.26 encontra-se o resultado do teste binomial para os valores do ângulo de contacto referentes à amostra **Y - 7** (Rolhas Lavadas Nova 101), **Y - 8** (EP - ES), **Y - 9** (EP - ES após maceração), **Y - 10** (EP - OS) e **Y - 11** (EP - OS após maceração).

Tabela 4.26 - Teste binomial referente às amostras Y - 7, Y - 8, Y - 9, Y - 10 e Y - 11.

	Grupos	Categoria	N	Proporção observada	Proporção de teste	Sig exata (1 extremidade)
Âng. Contacto. $\geq 90^\circ$ Amostra Y - 7	Grupo 1	1	44	0,9	0,8	0,025
	Grupo 2	0	4	0,1		
	Total		48	1,0		
Âng. Contacto $\geq 90^\circ$ Amostra Y - 8	Grupo 1	1	186	0,79	0,65	0,00
	Grupo 2	0	48	0,21		
	Total		234	1,0		
Âng. Contacto. $\geq 90^\circ$ Amostra Y - 9	Grupo 1	1	156	0,7	0,6	0,026
	Grupo 2	0	79	0,3		
	Total		235	1,0		
Âng. Contacto. $\geq 90^\circ$ Amostra Y - 10	Grupo 1	1	191	0,8	0,6	0,00
	Grupo 2	0	34	0,2		
	Total		225	1,0		
Âng. Contacto. $\geq 90^\circ$ Amostra Y - 11	Grupo 1	1	186	0,79	0,6	0,099
	Grupo 2	0	50	0,21		
	Total		236	1,0		

Observando a Tabela 4.26 para a amostra **Y - 7**, a proposição $\hat{p} = 0,90 < 0,80$ é falsa, os dados não estão de acordo com a hipótese alternativa. Assim, o $p - value = 1 - 0,025 = 0,975 > 0,05$, pelo que não se rejeita a hipótese nula, com base na amostra observada e ao nível de significância de 5% conclui-se que a proporção de valores do ângulo de contacto igual ou superior a 90° na amostra **Y - 7** não é inferior a 80%. Esta conclusão também se retira dos testes binomiais aplicados às amostras **Y - 8** (proporção de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ não é inferior a 65%), **Y - 9** (proporção de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ não é inferior a 60%), **Y - 10** (proporção de valores do $\Theta < 90^\circ$ não é inferior a 60%) e **Y - 11** (proporção de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ não é inferior a 60%).

Analisando os resultados obtidos conclui-se que a amostra que apresenta uma proporção superior de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ é a de rolhas lavadas e comparando as amostras **Y - 8** e **Y - 9** verifica-se que a proporção de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ é superior na amostra **Y - 8**, o que leva a inferir que o ensaio de maceração, em condições forçadas, afeta os valores de ângulo do contacto obtidos, ou seja, altera as propriedades de superfície/hidrofobicidade e compromete a eficácia do tratamento de superfície (EP - ES) aplicado nas amostras **Y - 8** e **Y - 9**. De forma a averiguar o resultado obtido anteriormente, propôs-se realizar um estudo através da análise FTIR - ATR em amostras com tratamento de superfície (EP - ES) e após período de maceração.

Por outro lado, comparando as amostras **Y - 10** e **Y - 11** verifica-se que a proporção de valores do $\Theta \geq 90^\circ$ é igual em ambas, o que leva a inferir que o ensaio de maceração, em condições forçadas, não afeta os valores de ângulo do contacto obtidos, ou seja, não altera as propriedades de superfície/hidrofobicidade e não compromete a eficácia do tratamento de superfície (EP - OS) aplicado nas amostras **Y - 10** e **Y - 11**.

4.7 Resultados da análise FTIR – ATR

Para a realização destas análises utilizaram-se as amostras definidas na Tabela 3.3 e o procedimento experimental definido no subcapítulo 3.1, com o objetivo de avaliar se existem diferenças entre os espectros de rolhas sem e com tratamento de superfície, sem e após período de maceração e averiguar a não conformidade/conformidade das principais conclusões retiradas dos ensaios de medição dos ângulos de contacto.

4.7.1 Rolhas naturais: Amostras Z - 1 e Z - 2

A Figura 4.5 representa o espectro FTIR - ATR das amostras Z - 1 e Z - 2.

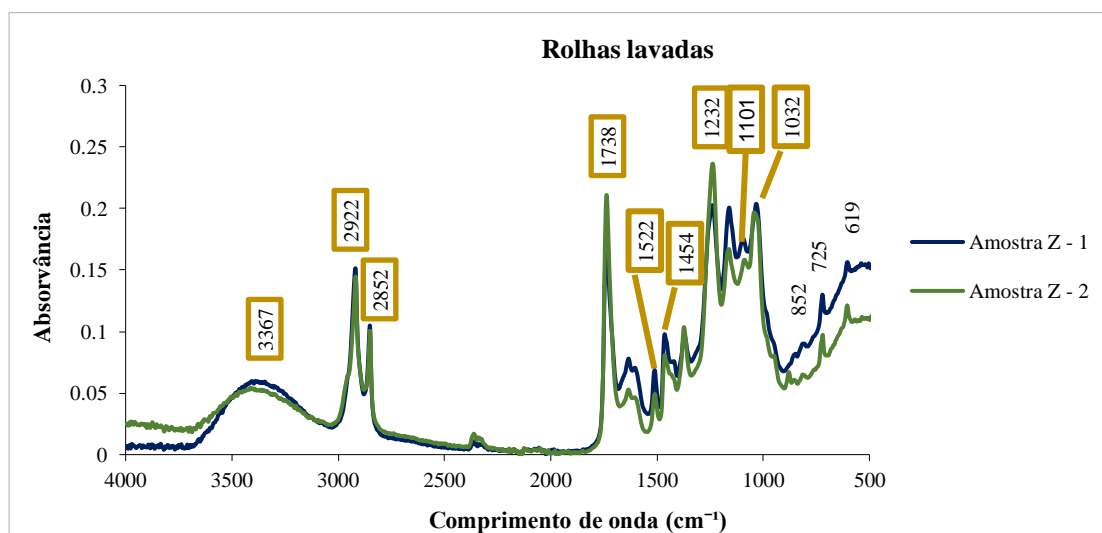


Figura 4.5 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 1 e Z - 2.

Analisando a Figura 4.5, observa-se que os espectros obtidos com as amostras Z - 1 e Z - 2 apresentam picos de absorvância semelhantes aos existentes na literatura como consta na Figura 4.6 abaixo apresentada [14], ou seja, comparando ambos os espectros, é possível detetar as mesmas bandas dos diversos componentes cortiça.

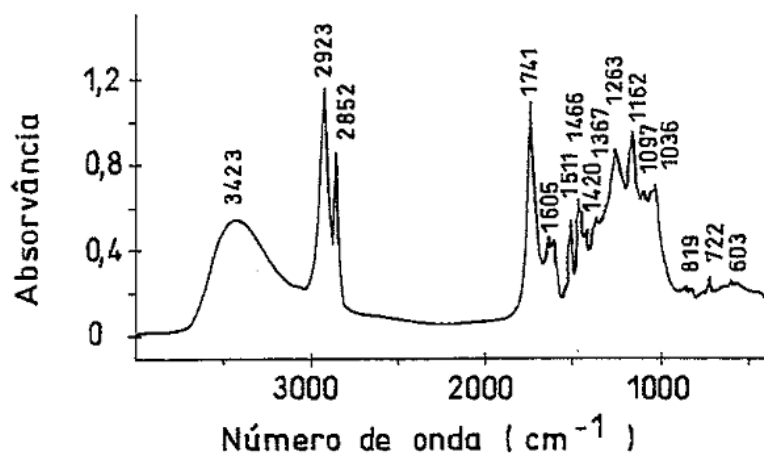


Figura 4.6 - Espectro de FTIR de uma amostra de cortiça amadia de qualidade extra. [14]

A banda a 3367 cm^{-1} , que é bem definida nesta região, corresponde a modos de estiramento de ligações O-H que se podem encontrar em moléculas de água, hemiceluloses ou celulosas. As bandas características da suberina, nomeadamente entre 2922 e 2852 cm^{-1} , também surgem nos dois espectros e pertencem às ligações C-H de cadeias alifáticas olefínicas, a banda a 1738 cm^{-1} que diz respeito à ligação C=O que pertence aos ésteres da mesma e a banda a 1632 cm^{-1} que pertence à ligação C=C dos ácidos alifáticos e por último, a banda a 1032 cm^{-1} correspondente à ligação C-O dos polissacarídeos. Nestes espectros, ainda é possível detetar a presença de bandas características da lenhina, aproximadamente a 1522 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} . [14]

4.7.2 Rolhas naturais: Amostras Z - 3, Z - 4, Z - 5 e Z - 6

O espectro FTIR-ATR de dois produtos de tratamento de superfície (um produto à base de parafina e outro à base de silicone) obtido no estudo de Ortega-Fernández et.al possibilitou a identificação das bandas características dos produtos de tratamento de superfície. [29]

Como se pode analisar na Figura 4.7 existem sete bandas de elevada intensidade, numeradas de 1 a 7, especificamente, as bandas 1, 2 e 3 dizem respeito aos comprimentos de onda 2963 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} às ligações C-H da parafina e do silicone menos específicas pertencendo aos dois produtos, apesar da diferente intensidade nos dois compostos. A banda 2963 cm^{-1} pertence ao grupo metilo (CH_3) sendo muito mais intensa no silicone do que na parafina, devido ao facto de este grupo substituinte ser o único radical alquila, ao contrário do que sucede na parafina, em que o grupo principal é o metileno (CH_2) existindo o grupo metilo em menor proporção. As bandas 4, 5, 6 e 7 associadas aos comprimentos de onda 1258 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} e 787 cm^{-1} são exclusivas do silicone e correspondem às ligações $\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{O}$, Si-O-Si, Si-O e Si-C respetivamente.

Por último, as bandas 2916 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} referentes aos grupos CH_2 que não aparecem no silicone, mas que são predominantes na parafina também estão presentes nos constituintes da cortiça, podendo existir alguma sobreposição entre os grupos metileno das parafinas e da própria cortiça. [28,29]

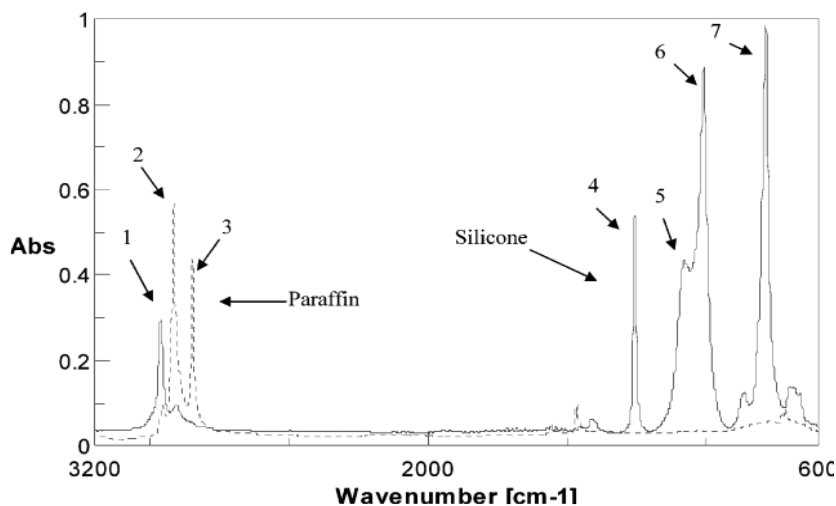


Figura 4.7 - Espectro FTIR-ATR de silicone (—) sem solventes orgânicos e parafina (---). [29]

De seguida apresentam-se nas Figuras 4.8 e 4.9, os espectros FTIR - ATR obtidos para as amostras **Z - 3** e **Z - 4** e amostras **Z - 5** e **Z - 6** e para os produtos de tratamento de superfície (EP - ES) e (EP - OS).

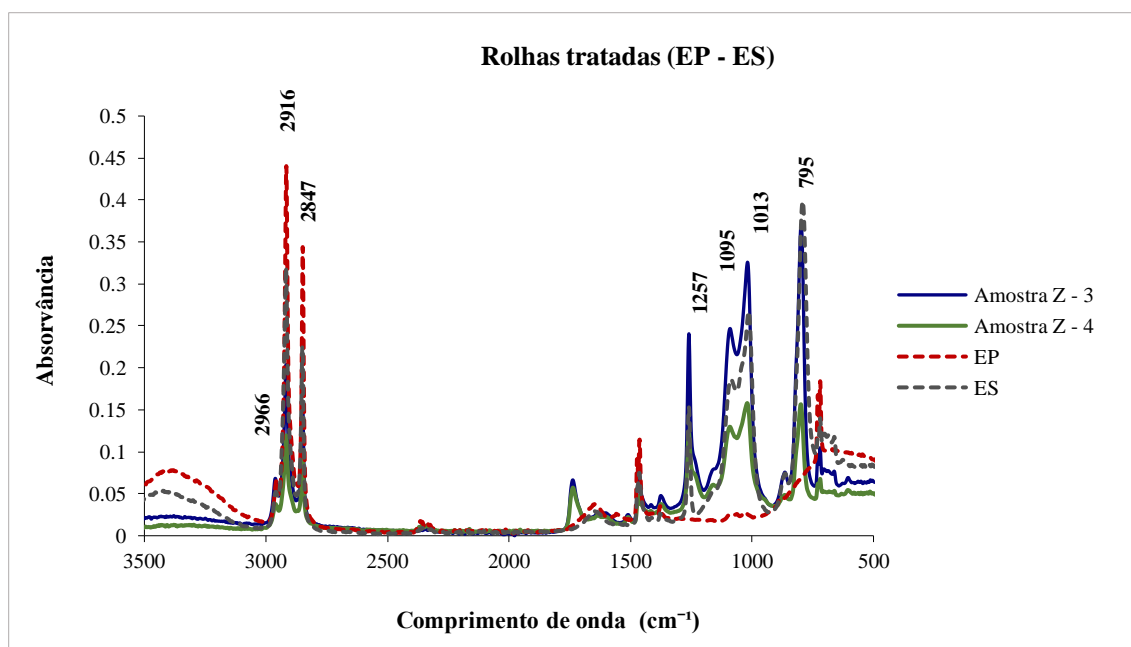


Figura 4.8 - Espectros FTIR – ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras **Z - 3** e **Z - 4** e dos produtos de TRS (EP - ES).

Quando comparada com a Figura 4.6, na Figura 4.8 as bandas características da cortiça não são facilmente detectadas nos espectros das amostras **Z - 3**, **Z - 4**, **Z - 5** e **Z - 6**, devido à presença do revestimento que leva a uma redução da concentração efetiva da cortiça. Adicionalmente, deve ainda ter-se em consideração que a técnica ATR apenas analisa até cerca de 50 μm de profundidade e depende do contacto entre o cristal e a amostra – um maior contacto (força de fixação) o qual leva a uma maior penetração do feixe e a um aumento da absorvância. No caso particular das amostras **Z - 3** e **Z - 4**, as diferenças significativas nos valores da absorvância sugerem uma concentração de silicone superior, tendo ocorrido eventualmente uma distribuição heterogénea dos produtos de tratamento de superfície (EP - ES) na superfície externa das amostras.

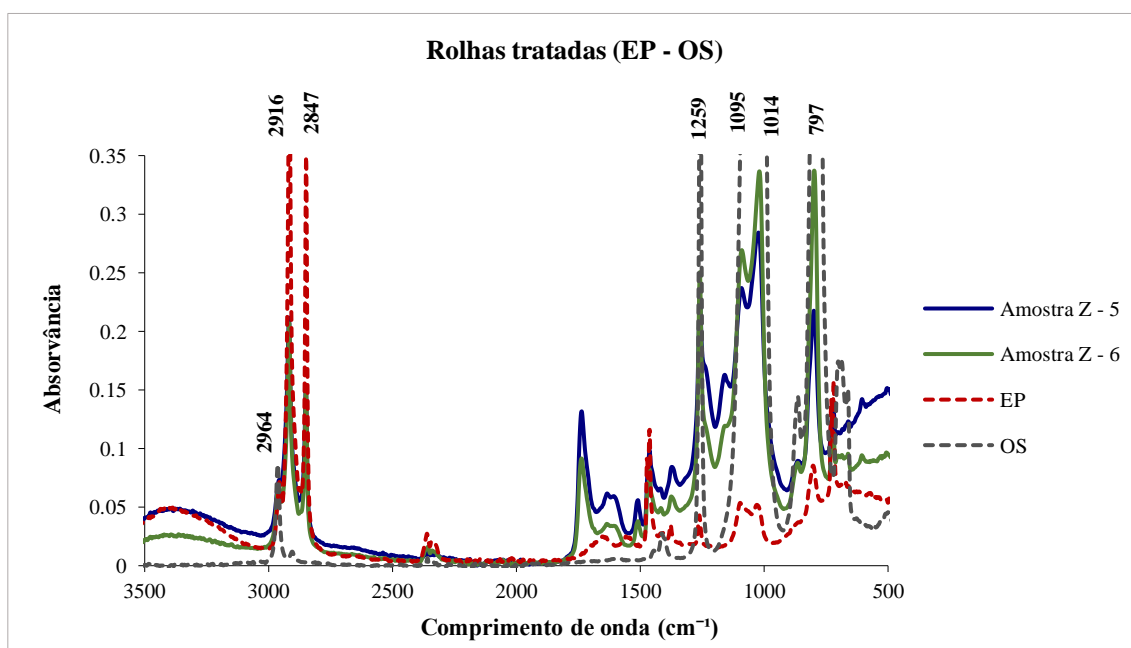


Figura 4.9 - Espectros FTIR – ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras **Z - 5** e **Z - 6** e dos produtos de TRS (EP - OS).

Analisando a Figura 4.9, observa-se que os espectros obtidos para as amostras, **Z - 5** e **Z - 6** apresentam picos de absorvância semelhantes aos obtidos, sendo que é possível detetar as mesmas bandas dos produtos de tratamento de superfície (EP - OS).

4.7.3 Rolhas naturais: Amostras Z - 7, Z - 8, Z - 9 e Z - 10

Por último, exibem-se nas Figuras 4.10 e 4.11, os espectros de FTIR obtidos para as amostras Z - 7, Z - 8, Z - 9 e Z - 10.

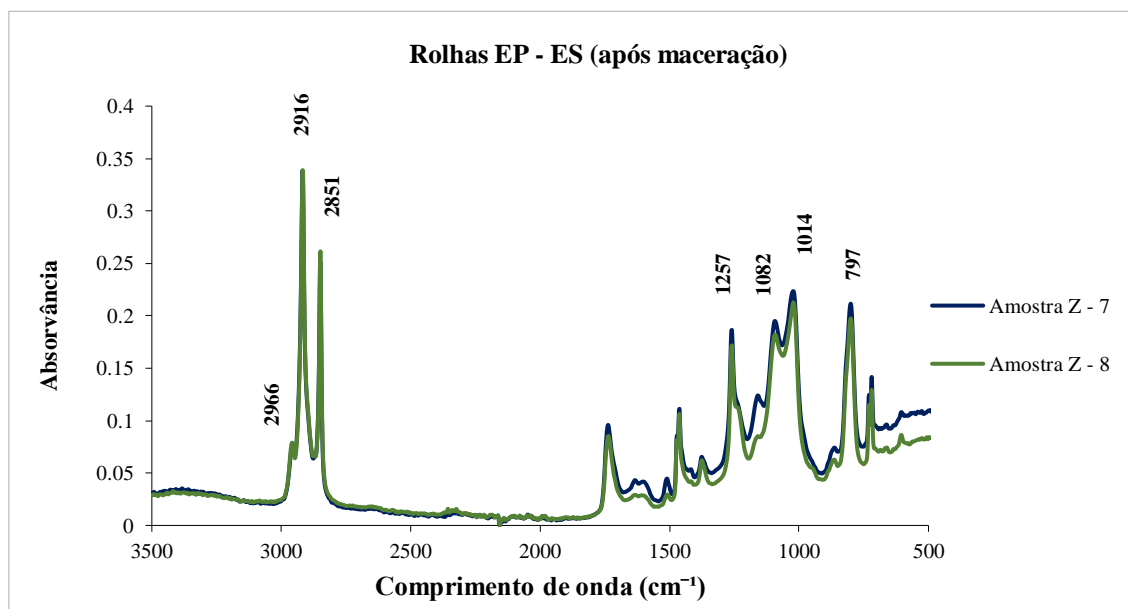


Figura 4.10 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 7 e Z - 8.

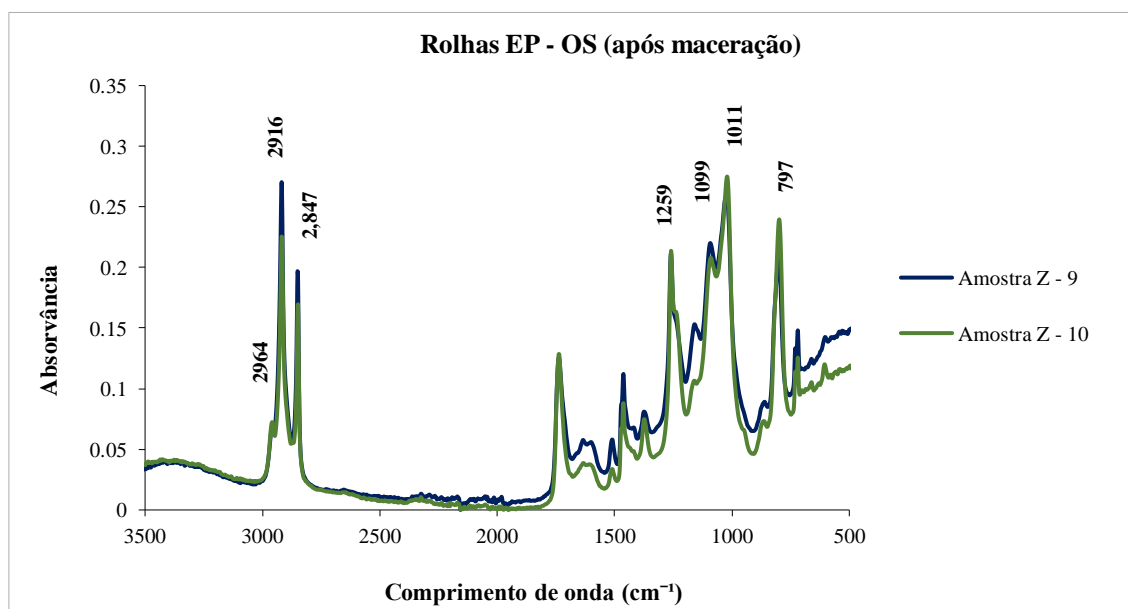


Figura 4.11 - Espectros FTIR - ATR de duas tiras correspondentes às duas amostras Z - 9 e Z - 10.

Analisando a Figura 4.10, observa-se que os espectros obtidos para as amostras, **Z - 7** e **Z - 8** apresentam picos de absorvância semelhantes sendo que é possível detetar as mesmas bandas dos produtos de tratamento de superfície (EP - ES) em condições forçadas. No caso particular das amostras **Z - 7** e **Z - 8**, não existem diferenças significativas nos valores da absorvância entre as duas, contudo a intensidade dos picos é inferior à obtida no espectro da amostra **Z - 3** e semelhante à obtida no espectro da amostra **Z - 4**.

Observando a Figura 4.11 constata-se que os espectros obtidos para as amostras **Z - 9** e **Z - 10** apresentam picos de absorvância semelhantes, onde é possível detetar as mesmas bandas dos produtos de tratamento de superfície (EP - OS) em condições forçadas.

Comparando os resultados de FTIR - ATR e os resultados de medição do ângulo de contacto verificou-se que há coerência quando se aplica o tratamento de superfície (EP - OS), podendo assim este ultimo ser incluído no protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

5. Conclusões e perspectiva de trabalho futuro

Este estágio foi um caminho que permitiu desenvolver competências valiosas, e, simultaneamente, conseguir experiência prática ao nível do funcionamento geral de uma empresa: da sua organização departamental, da importância do controlo de qualidade, da necessidade de uma boa gestão de recursos materiais, humanos e relevância do trabalho em equipa. As múltiplas aprendizagens concretizadas ao nível do trabalho de projeto e de investigação, da interligação departamental, da comunicação empresarial, da análise perspectivada pelos vários *stakeholders* contribuíram decisivamente para um elevado enriquecimento pessoal e profissional. Deste modo, a ligação entre a universidade e a realidade empresarial foi assegurada e ficou patente que é fundamental a sua coexistência.

A presente dissertação centrava-se em dois objetivos que consistiam na pesquisa e validação de produtos alternativos de tratamento de superfície e na avaliação do histórico e implementação de novos métodos de validação conjuntamente com o controlo de processo.

De acordo com o primeiro objetivo do projeto analisou - se criticamente o protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície e concluiu - se que não existe um método de controlo de qualidade, rápido e suficientemente eficaz que seja capaz de verificar de forma evidente a quantidade de tratamento utilizada e a distribuição do tratamento de superfície na rolha de cortiça.

Outra conclusão retirada desta análise foi que o processo de validação de produtos alternativos pode ter uma longa duração temporal até ao seu término, sendo que para encurtar esse tempo de decisão estudou-se a metodologia de envelhecimento térmico acelerado cujos resultados obtidos dos ensaios de força de extração e de capilaridade para amostras com tratamento de superfície (EP - ES) indicaram que esta não pode ser utilizada com o intuito de reduzir o tempo de decisão.

Por outro lado, a metodologia de envelhecimento térmico acelerado aplicada às amostras com tratamento de superfície (EP - OS) apresentou resultados de força de extração e capilaridade que indicaram que esta pode ser utilizada com o propósito referido anteriormente.

Os resultados dos ensaios de absorvância das duas amostras correspondentes à percentagem de área revestida apresentaram uma elevada heterogeneidade, exigindo futuramente estudos mais aprofundados para retirar conclusões, nomeadamente em relação ao processo de extração/maceração dado que o tipo de solvente utilizado pode influenciar a percentagem de superfície total revestida.

A par do primeiro objetivo realizou-se o acompanhamento dos projetos de produtos alternativos de tratamento de superfície que consistiu, particularmente, na execução de múltiplos ensaios de cada projeto em diferentes fases de execução conjuntamente com o Departamento de I&D. De acordo com o segundo objetivo desta tese avaliou-se o histórico de tratamentos de superfície estudados pelo Departamento I&D que consistiu na recolha ativa de informação, nomeadamente,

principais conclusões dos projetos de validação dos produtos químicos alternativos. Decorrente ainda deste objetivo propôs-se a implementação de um método simples de medição de ângulos de contacto, e, por último realizaram-se ensaios de FTIR-ATR com o propósito de verificar a conformidade das principais conclusões retiradas dos ensaios mencionados anteriormente.

Face aos resultados obtidos através da medição de ângulos de contacto para a amostra de rolhas lavadas Nova 101, de rolhas tratadas (EP - ES) e de rolhas tratadas (EP - OS) e após ensaio de maceração das duas amostras, verificou-se que a média dos valores é igual ou superior a noventa graus, isto é, não existe espalhamento da gota, ou seja, o solvente não molha a superfície da rolha assinalando assim que a superfície da amostra é hidrofóbica.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que as duas amostras de rolhas tratadas (EP - ES) e (EP - OS), não apresentam valores do ângulo de contacto significativamente diferentes, comprovando assim que nestas condições, não existem diferenças na eficácia dos tratamentos quando aplicados nas amostras.

Os resultados obtidos para amostras após maceração (EP - OS), em condições forçadas, não apresentam valores do ângulo de contacto significativamente diferentes, ou seja, não existe alteração das propriedades de superfície/hidrofobicidade, o que não compromete a eficácia do tratamento de superfície aplicado.

Tendo em conta que os resultados obtidos nas amostras após maceração (EP - ES), em condições forçadas, apresentam valores do ângulo de contacto significativamente diferentes, ou seja, altera as propriedades de superfície/hidrofobicidade e compromete a eficácia do tratamento de superfície aplicado.

Os resultados das análises FTIR - ATR indicaram que esta técnica permite fazer a distinção entre amostras de rolhas tratadas e não tratadas, tal como identificar os componentes dos produtos de tratamento de superfície.

Em particular as amostras tratadas (EP - ES) exibem diferenças nos valores da absorvância devido a uma eventual distribuição heterogénea do tratamento de superfície à superfície externa da rolha de cortiça. Futuramente, poder-se-ia estudar a variação da absorvância em função da quantidade de produto (EP - ES) aplicado na rolha de cortiça, ou utilizar um tamanho de amostragem superior e ao invés de recorrer a número elevado de varrimentos, efetuar o mesmo estudo em diferentes zonas das rolhas de cortiça.

Contrariamente, as amostras tratadas (EP - OS) não exibem diferenças nos valores da absorvância, uma vez que os espectros obtidos são semelhantes entre si.

Em relação às amostras após ensaio de maceração (EP - ES) e (EP - OS), em condições forçadas, concluiu-se que os espectros obtidos são semelhantes face aos espectros das amostras tratadas (EP - ES - sem maceração) e (EP - OS - sem maceração).

Comparando os resultados de FTIR - ATR e os resultados de medição do ângulo de contacto verificou - se que há coerência entre ambos, quando se aplica o tratamento de superfície (EP - OS), podendo assim este último ser incluído no protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

Bibliografia

- [1] Amorim&Irmãos, “Unidades de negócio.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com>. [Accessed: 04-Mar-2017].
- [2] Amorim&Irmãos, “Relatório de Sustentabilidade 2015 - Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A.,” 2015. pp. 15-20.
- [3] Amorim&Irmãos, *Manual de acolhimento*. 2010.
- [4] Amorim&Irmãos, “Catálogo de Produtos.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com>. [Accessed: 06-Mar-2017].
- [5] Pereira, J., Bugalho, M. and Caldeira, M., “Do sobreiro à cortiça - um sistema sustentável,” 2008. pp. 1-44.
- [6] APCOR, “Anuário do Sector da Cortiça 2016,” 2016. pp 22-61.
- [7] Amorim&Irmãos, *A Arte da Cortiça*. 2ª ed. 2014, Porto. pp. 8 -65.
- [8] Amorim&Irmãos, “A cortiça e o vinho.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com>. [Accessed: 06-Dez-2017].
- [9] Pereira, S. J., Bugalho, N. M., Caldeira, C. M., “Cortiça - Cultura, natureza, futuro.” APCOR, 2011. pp. 1-18.
- [10] Gil, L., “A cortiça como material de construção - Manual Técnico.” APCOR, 2007. pp. 7 - 14
- [11] Gil, L., “A química da cortiça : Ponto da situação.” 1993. pp. 20-24.
- [12] Pereira, H., *Cork: Biology, Production and Uses*, 1st ed.: Elsevier, 2007, pp. 227-239.
- [13] Gil, L., *Cortiça: da produção à aplicação*. 2005, Câmara Municipal do Seixal.
- [14] Fortes, M. A., Rosa, M. E., Pereira. H., *A Cortiça*. IST Press: Lisboa, Portugal. 2004: Capítulos 4, 5, e 8.
- [15] Sousa, F. A., Pinto, O. R. C. P., Silvestre, D. J. A. e Neto, P. C., “Triterpenic and Other Lipophilic Components from Industrial Cork Byproducts,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006. pp. 6888-6893.
- [16] APCOR, “Propriedades da Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt>. [Accessed: 06-Dez-2017].
- [17] Silva, S.P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., Reis, R. L., “Cork: properties, capabilities and applications.” *International Materials Reviews*, 2005. 50(6): pp. 345-365.
- [18] INPI, *A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça*. Vol. III. 2005, Lisboa. pp. 17-23.
- [19] Confédération Européenne Du Liège, *Código Internacional das Práticas Rolheiras versão 6.0*. 2011.
- [20] Amorim&Irmãos, “Matéria-prima e o processo produtivo.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com>. [Accessed: 11-Mar-2017].
- [21] APCOR, “Manual técnico - Rolhas,” 2011, p. 56.
- [22] Pinto, P. J., *Lean Thinking - Introdução ao pensamento magro*. Comunidade Lean Thinking. 2008. pp. 1-27.

- [23] Ohno, T. *Toyota Production System: Beyond Large-Scale Production*. New York: Productivity Press. 1988.
- [24] Gervais, J.-P., Labadie, D., Riboulet, J.-M., *Le Bouchon: Choix et contrôle*. Vigne et Vin Publications Internationales. 2002, Bourdeaux (France). pp. 19-34.
- [25] Riboulet, J.-M., Alegoët, C., *Practical Aspects of Wine Corkage*. 1986, France: Bourgogne Publications. 31, pp. 106-112.
- [26] Freund, M., Csikós, R., Keszthelyi, S., Mózes, G.Y., "Paraffin Products: properties, technologies, applications." Elsevier. 1982, Budapest, Hungary. pp. 27-31.
- [27] Colas, A., Curtis, J., "Silicone Biomaterials: History and Chemistry & Medical Applications of Silicones," in *Biomaterials Science*, Elsevier, 2004, pp. 80-82.
- [28] Gonzalez-Adrados, J., Garcia-Vallejo, M., Caceres-Esteban, M., Garcia de Ceca, J., Gonzalez-Hernandez, F., Calvo-Haro, R., "Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance," *Wood Science and Technology*, 2011: p. 1-12.
- [29] Ortega-Fernández, C., González-Adrados, J. R., García-Vallejo, M. C., Calvo-Haro, R., Cáceres-Esteban, M. J., "Characterization of Surface Treatments of Cork Stoppers by FTIR-ATR." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006. 54(14): pp. 4932-4936.
- [30] Vaz, M and Fortes, M., "Friction properties of cork," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, 1998, pp. 2087–2093.
- [31] ASTM, "G 99: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus," *Annu. B. ASTM Stand.*, 2000, pp. 1-5.
- [32] Porck, J. H., "The Predictive Value of Artificial Ageing Tests," European Commission on Preservation and Access, Amsterdam, 2000.
- [33] Kato, L. K and Cameron, E. R., "A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification," *Cellulose*, vol. 6, 1999, pp. 23-40.
- [34] Feller, L. R., "Thermally Induced Oxidative Deterioration," in *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*, ed Marina del Rey, CA :: Getty Conservation Institute, 1994, pp. 143-166.
- [35] Johnson, R.E., and Dettre, R., "Wettability and contact angle", in reference 9: 2, 85-153 (1969).
- [36] Tadmor, R., "Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles," *Langmuir*, vol. 20 (18), 2004, pp. 7659–7664.
- [37] Duncan S. J., *Introduction to colloids & surface chemistry*. 4th ed.: Elsevier. 1992. pp. 151 - 161.
- [38] Regalado Fernández, Omar. R.: «Biomimesis». Publicado el 26 de junio de 2015 en Mito Revista Cultural, nº.22 – URL: <http://revistamito.com/biomimesis/>.
- [39] Elena, "What is contact angle?," 2016. [Online]. Available: <http://atriainnovation.com/en/que-es-el-angulo-de-contacto/>. [Accessed: 02-Oct-2017].
- [40] CTCOR, "Relatório de ensaio: 2900/14," 2014, p. 3.
- [41] Rudawska, A and Jacniacka, E., "Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, 2009, pp. 451-457.
- [42] Zenkiewicz, M., "Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods," *Polymer Testing*, vol. 26, 2007, pp. 14-19.

- [43] Skoog, A. D., Holler, J. F and Nieman, A. T., “Principios de Análisis Instrumental,” in *Principios de Análisis Instrumental*, 5th ed., 2011, pp. 122-155.
- [44] Bruno, J. T and Svoronos, N. D. P., “Ultraviolet-Visible Spectrophotometry,” in *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*, ed: CRC Press, 2005, p. 1.
- [45] Field, D.L, *et al.*, Ultraviolet (UV) Spectroscopy, in *Organic structures from spectra*, 4th ed Chichester :: John Wiley and Sons Ltd, 2008, pp 7-14.
- [46] Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Berlin: Springer, 1992.
- [47] Stuart, H. B., “Experimental Methods,” in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, D. J. Ando, Ed., ed: John Wiley & Sons Ltd, 2004, pp 15-44.
- [48] 1991. ISO NP EN ISO 9727 - 1991 em revisão. *Rolhas de cortiça cilíndricas*.1991.
- [49] 1996. NP 2803-4:96. *Rolhas cilíndricas de cortiça. Ensaio físico. Parte 4: Determinação da força de extração*.1996.
- [50] 2007. ISO NP EN ISO 9727-5:2007. *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físico - Parte 5: Determinação da força de extração*.2007.
- [51] Pestana, H. M., Gageiro, N. J., *Análise de dados para Ciências Sociais - A complementaridade do SPSS*. 6ª edição. Lisboa, Portugal. 2014. pp. 867 - 1039.
- [52] Rocha, N. .P., “Outros testes não-paramétricos.” [Online]. Available: pt.slideshare.net/guest422f98/outros-testes-noparamtricos. [Accessed: 08-Oct-2017].

Apêndice

Apêndice A - Tratamento estatístico dos resultados do ângulo de contacto

Rolhas naturais: Amostra Y - 7

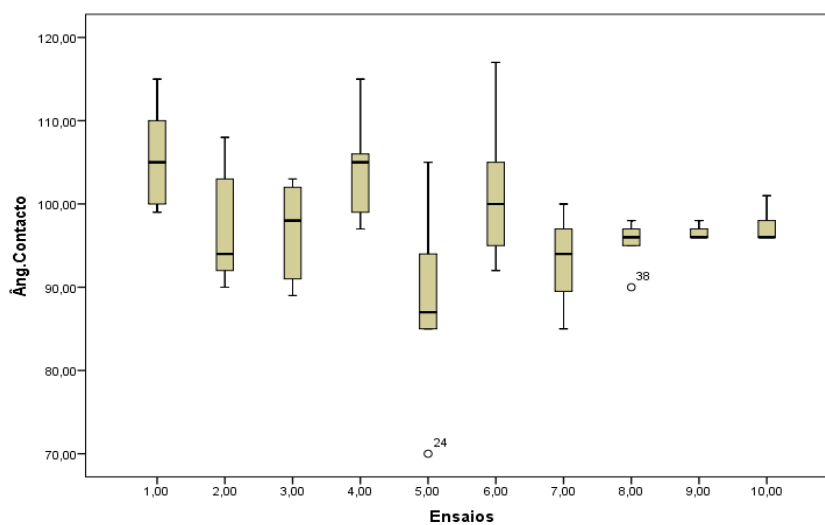


Figura B.1 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes aplicado à amostra Y - 7.

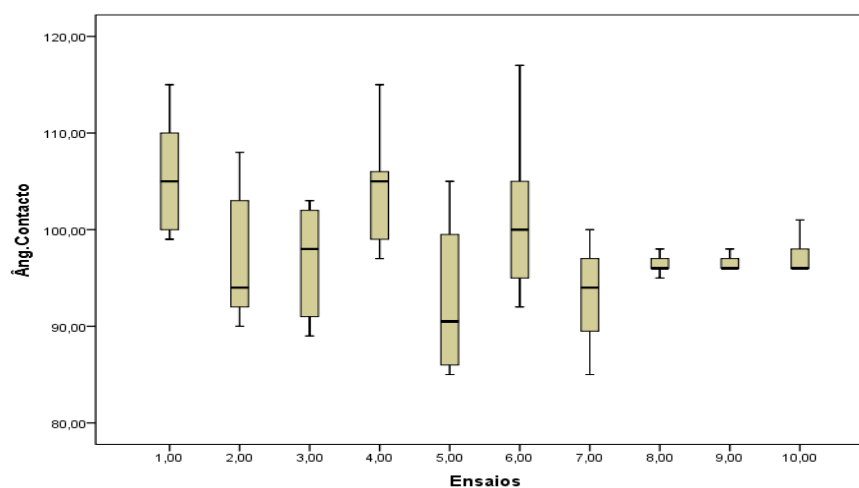


Figura B.2 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes sem outliers aplicado à amostra Y - 7.

Rolhas naturais: Amostra Y - 8 e Y - 10:

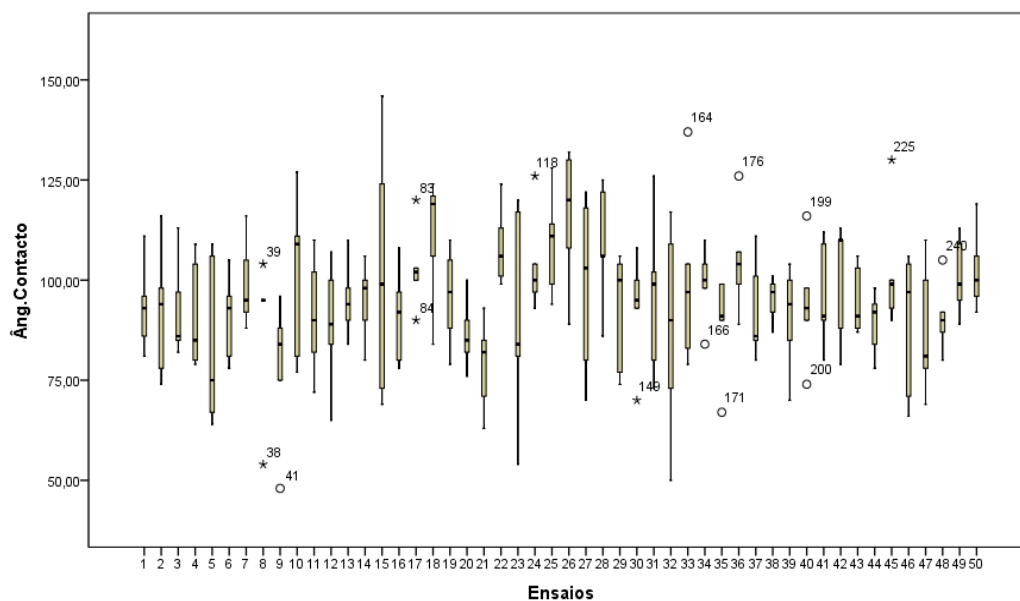


Figura B.3 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes aplicado à amostra Y - 8.

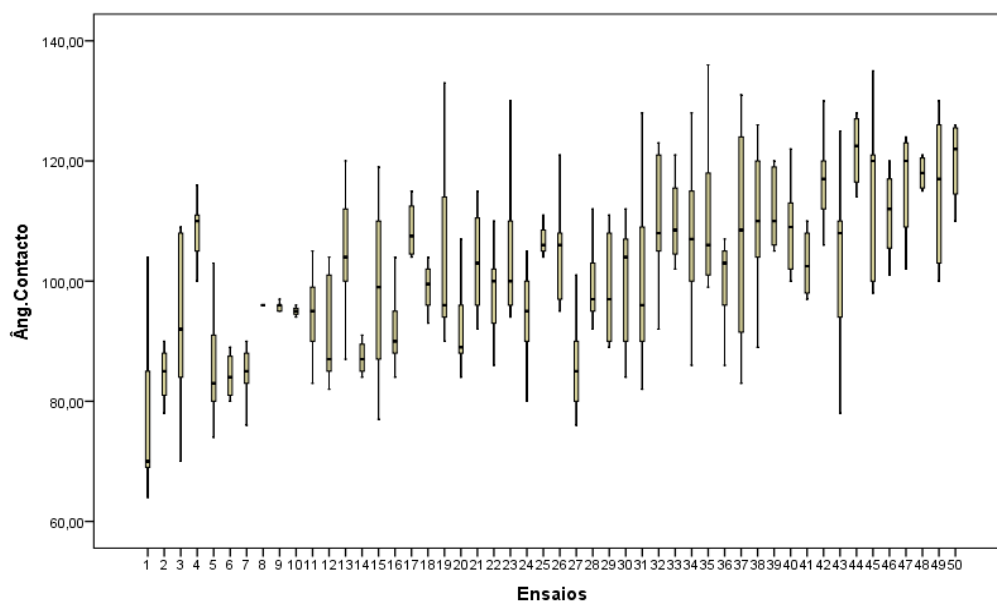


Figura B.4 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes na ausência de outliers aplicado à amostra Y - 8.

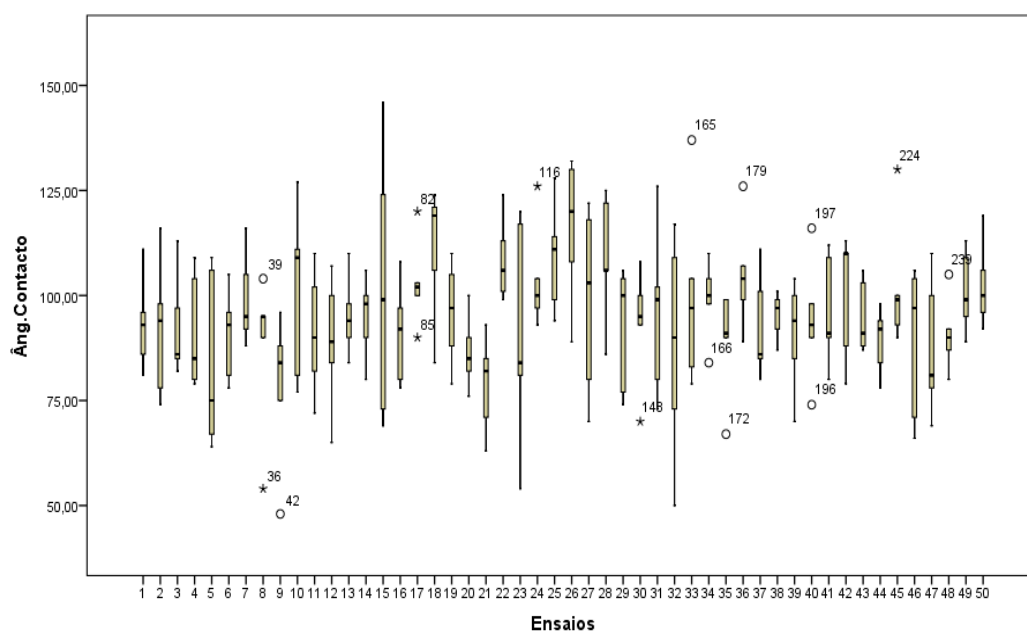


Figura B.5 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes aplicado à amostra Y - 10.

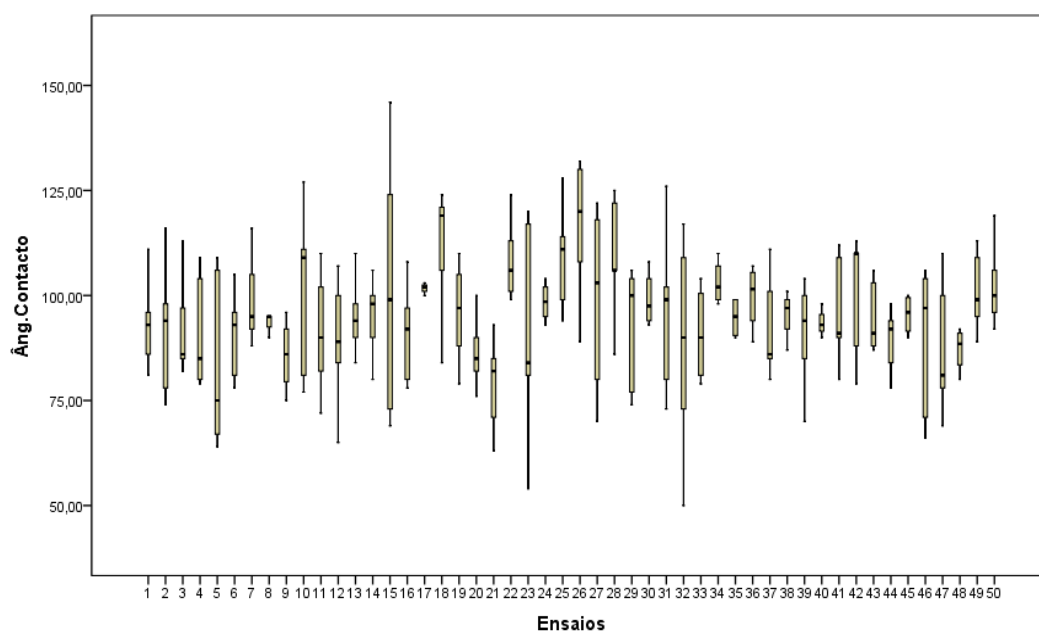


Figura B.6 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes na ausência de outliers aplicado à amostra Y - 10.

Rolhas naturais: Amostra Y - 9 e Y - 11:

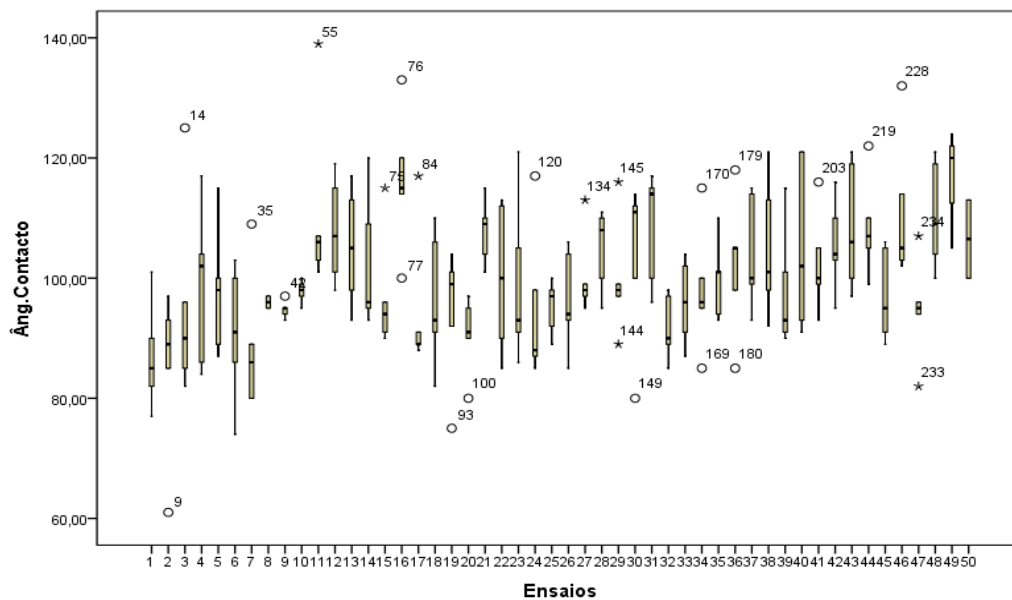


Figura B.7 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes aplicado à amostra Y - 9.

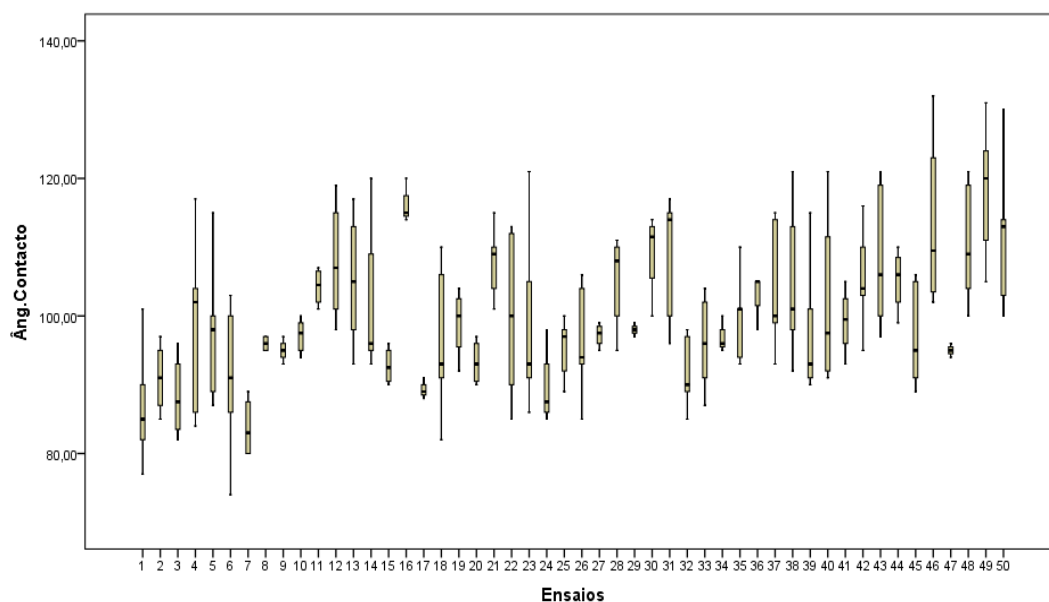


Figura B.8 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes na ausência de outliers aplicado à amostra Y - 9.

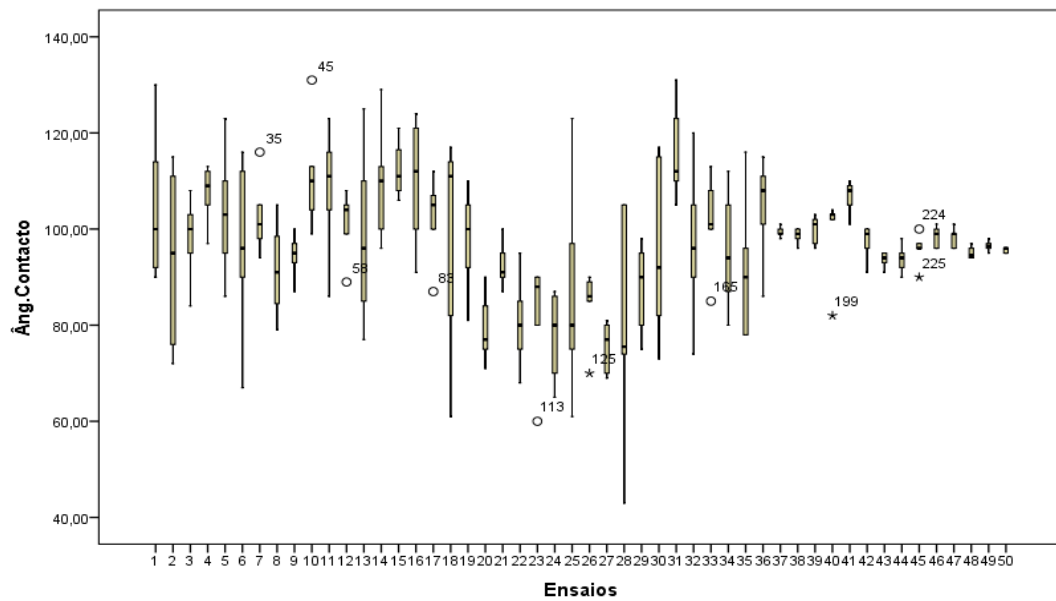


Figura B.9 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes aplicado à amostra Y - 11.

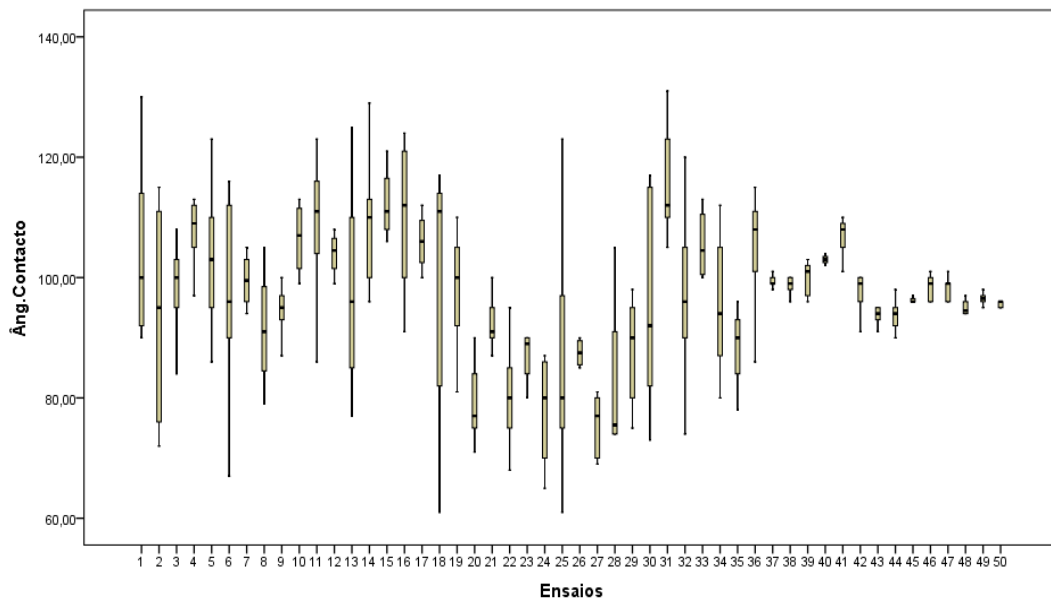


Figura B.10 - Representação gráfica do diagrama de caixa de bigodes na ausência de outliers aplicado à amostra Y - 11.

